BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

L'HISTOIRE DES MÉTHYLPENTOSES ET L'ÉTAT ACTUEL DE LEUR CHIMIE

Conférence faite devant la Société Chimique de France le 20 mai 1927.

Par M. Émile VOTOČEK,

Professeur à l'Ecole polytechnique tchèque de Prague (Tchécoslovaquie), membre de l'Académie tchèque des Sciences, des Lettres et des Arts.

Monsieur le Président, Mesdames, Messieurs,

Je ne saurais aborder mon sujet sans adresser à la Société chimique de France mes plus chaleureux remerciements du grand honneur qu'elle m'a fait en m'invitant à faire cette conférence. Si j'ai osé accepter son aimable et très honorifique invitation, ce n'est point par immodestie, mais dans la profonde conviction que — en ma personne — vous avez voulu honorer mon pays, que votre intention était de manifester la cordialité des liens qui unissent la Chimie française et la jeune Chimie tchécoslovaque.

Parler devant votre illustre Société, dans cette salle qui vit applaudir tant de savants distingués, tant de brillants conférenciers, voilà qui serait plutôt décourageant, n'était la bienveillance connue de mes collègues français, bienveillance qui m'a été témoignée à mainte occasion au cours des années qui viennent de s'écouler. Je compte encore sur elle en prenant la parole devant un auditoire si savant que celui de la Société chimique de France.

Pour sujet de ma conférence j'ai choisi « *L'histoire des méthylpentoses, et l'état actuel de leur Chimie* ». Il a trait à un chapitre

de la Chimie des sucres qui dans les Traités de chimie figure en véritable Cendrillon, si tant est qu'il y figure. Pour être traitée si sommairement, la classe des méthylpentoses n'est pas moins intéressante pour la biochimie que les autres classes de glucides. Les sucres qu'elle comprend ne sont point aussi exotiques que le pourrait faire croire le peu d'attention qu'on leur apporte ordinairement. Dans le règne végétal surtout, les méthylpentoses sont fort répandus à l'état combiné, sous forme soit d'*hologlucosides*, soit d'*hétéroglucosides*, pour me servir de la nomenclature proposée par M. Bertrand et adoptée à la Conférence de Bucarest de l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée. Plus tard, quand je parlerai de l'état naturel de divers méthylpentoses, nous verrons leur diffusion dans les végétaux. Pour le moment, je me borne à dire qu'on voit les méthylpentosanes, polyglucosides à base de méthylpentoses, accompagner presque régulièrement les pentosanes simples quoiqu'en proportion relativement faible. Quant aux hétéroglucosides, leurs composants sucrés sont le plus souvent formés par les hexoses ou par les méthylpentoses ou enfin par les deux à la fois, tandis que les pentoses simples, tels que l'arabinose et le xylose, n'y figurent que rarement.

Pour commencer mon exposé relatif aux méthylpentoses, je me permettrai de les passer en revue pour ainsi dire rétrospective. Nous allons donc jeter un coup d'œil en arrière, et étudier l'histoire chimique des méthylpentoses à partir du premier membre de la famille qui est en même temps celui qu'on connaît le mieux. C'est le sucre désigné aujourd'hui sous le nom de *rhamnose*. La découverte de ce sucre remonte assez loin. Le premier chimiste qui l'eut entre les mains fut sans doute Rigaud (1) en 1854. Il l'obtint, au laboratoire de Giessen, en dédoublant sous l'action des acides dilués la quercitrine, colorant jaune que Chevreul avait isolé de l'écorce du chêne des teinturiers (Quercus tinctoria). Rigaud observa déjà que son sucre, qu'il avait réussi à préparer à l'état cristallisé, réduisait la liqueur cupropotassique, mais le crut optiquement inactif en se basant sur l'essai polarimétrique effectué par le physicien Zamminer. Il rangea son sucre parmi les glucoses et lui assigna la formule $C^{12}H^{15}O^{15}$, ce qui — traduit en notation moderne — correspondrait à $C^6H^{15}O^{7\,1/2}$, formule reconnue fausse par les chercheurs ultérieurs.

Quelques ans plus tard, en 1861, Zwenger et Dronke (2) constatent que le sucre de quercitrine ne subit pas la fermentation alcoolique, et le déclarent différent du sucre que l'on obtient, à côté de la quercétine, dans l'hydrolyse de la robinine, principe glucosidique des fleurs de robinia pseudoacacia.

La vraie composition du sucre de quercitrine n'a été révélée que plus tard, en 1868, par un chimiste né en Bohême, Hlasiwetz, et son collaborateur Pfaundler (3). D'après ces chercheurs le sucre en question possède la formule $C^6H^{14}O^6$ ou $C^6H^{12}O^5$ après dessiccation à chaud. Pour cette raison et le fait que leur sucre était légèrement dextrogyre, Hlasiwetz et Pfaundler le considèrent comme différent du sucre de Rigaud. En raison de sa composition $C^6H^{14}O^6$, ils le rangent à côté de la mannite et de la dulcite, dont ils le croient

être isomère, et lui donnent le non d'*isodulcite*. Ils concluent qu'il existe non pas une, mais plusieurs queroitrines de composition différente.

Plusieurs auteurs, comme Gellatly (4), Schützenberger (5) et Bertèche (6), puis Stein (7), entrevirent dans l'hydrolyse des principes colorants de certaines rhamnacées un sucre qui plus tard, grâce surtout aux recherches de Liebermann et Hörmann (8), a pu être identifié à l'isodulcite de Hlasiwetz. Aux glucosides reconnus à base d'isodulcite vinrent bientôt s'ajouter la *naringine* (9) des oranges et la *fisétine* (10) du bois de fustet, et, depuis, leur nombre allait toujours en croissant.

Si les données relatives à l'état naturel de l'isodulcite augmentaient sans cesse, sa constitution restait obscure pendant plusieurs dizaines d'années. Le corps possédait des propriétés tout à fait exceptionnelles, étant le seul sucre $C^6H^{14}O^6$ qui eût un pouvoir rotatoire notable et qui fût doué de la faculté de réduire la liqueur cupropotassique. Pour élucider la question de l'isodulcite, mon compatriote le professeur Rayman (10) entreprit, en 1887, une étude approfondie de sa constitution. Il trouva que non seulement par son pouvoir réducteur vis-à-vis des divers réactifs alcalino-métalliques, mais encore par ses réactions colorées avec les phénols, sa manière de réagir avec la phénylhydrazine, sa condensation avec l'aniline, l'isodulcite se place à côté du glucose, encore qu'il en diffère par un atome d'oxygène en moins. Ayant préparé son éther acétique maximum, il constate que l'isodulcite ne contient que 4 oxhydryles alcooliques. Il établit, d'autre part, que son sucre est bien plus facilement attaqué par les acides étendus et chauds que le glucose, et que le rendement en matières humiques n'est comparable qu'à celui qu'on obtient dans la décomposition analogue de l'arabinose. Il en conclut, à juste raison, qu'il faut ranger l'isodulcite dans un groupe nouveau de sucres à fonction carbonyle et qui correspond aux alcools quintivalents.

En comparant son sucre avec l'arabinose que M. Kiliani (12) venait de reconnaître comme étant une aldéhyde-alcool en C^5, Rayman déclare expressément que l'isodulcite est un homologue de l'arabinose et lui propose le nom de *rhamnose* qui, en l'éloignant des alcools hexavalents rappelle à la fois sa provenance des rhamnacées et sa parenté avec les autres sucres réducteurs. Il envisage pour le rhamnose la possibilité de deux sortes de formules de structure :

La formule à méthyle :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}\underset{\textstyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}\underset{\textstyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}\underset{\textstyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}\underset{\textstyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH(O) \end{array}$$

et diverses formules à groupement méthylène, comme par exemple celle-ci :

$$\begin{array}{l} \underset{\textstyle OH}{\underset{|}{CH^2}}\text{—}\underset{\textstyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}\underset{\textstyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}\underset{\textstyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}CH(O) \end{array}$$

Ce qui étonne un peu, c'est qu'il rejette la première formule en raison du fait que le traitement du rhamnose par l'iode et la potasse ne donne que des traces d'iodoforme, alors que même la quercite qui cependant ne renferme dans sa molécule qu'un groupe méthylène contigu au groupement alcool secondaire :

$$CH^2\left\langle \begin{matrix} CHOH-CHOH- \\ CHOH-CHOH- \end{matrix} \right\rangle CHOH$$

en fournit abondamment dans les mêmes conditions. Il rejette également l'hypothèse que le rhamnose pourrait constituer un éther méthylique de l'arabinose, car la décomposition du sucre par l'acide iodhydrique fumant en tube scellé ne lui a jamais produit d'iodure de méthyle.

Afin de jeter quelque lumière sur la position du groupe méthylène supposé dans la chaîne du rhamnose, et par là sur la répartition des oxhydryles, Rayman (13) oxyde le rhamnose par l'eau de brome. Il obtient un acide à même nombre d'atomes de carbone, et qui se sépare de ses solutions sous forme d'une lactone $C^6H^{10}O^5$. C'est la *lactone rhamnonique* ou *rhamnolactone*. Par ce travail, publié en 1888, Rayman confirme sa conception aldéhydique du rhamnose, et établit en même temps que le quatrième carbone de ce sucre, le carbone γ, doit être porteur d'un groupe oxhydryle, comme le fait voir le schéma :

$$C-C-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\gamma}{C}}-\overset{\beta}{C}-\overset{\alpha}{C}-CH(O)$$

Il convient de rappeler ici que, indépendamment de Rayman, l'allemand Will (14) constata chez son rhamnose d'hespéridine et de naringine la formation d'une osazone différent de la glucosazone par le point de fusion et sa solubilité dans l'acétone. Cette découverte coïncide avec celle de Rayman, car le mémoire de Will fut présenté à la Société chimique de Berlin seulement quelques jours avant que Rayman n'eut présenté le sien à la Société royale des Sciences de Bohême.

Presqu'au même temps où Rayman se prononçait contre l'existence d'un groupe méthyle dans la molécule du rhamnose, le chimiste viennois Herzig (15) trouvait un fait parlant expressément en faveur d'une chaîne à méthyle. En oxydant le rhamnose par l'oxyde d'argent, il obtenait, en effet, des quantités notables d'acide acétique, ce qui dénotait la présence d'un méthyle tout formé et voisin d'un carbone porteur d'oxygène. Pour se rendre compte de la facile formation d'acide acétique, il envisageait pour le rhamnose la formule cétonique suivante :

$$CH^3-CO-[CHOH]^3-CH^2OH$$

Cette manière de voir ne pouvait évidemment pas tenir debout une fois qu'on avait trouvé, comme nous l'avons déjà vu, que

l'oxydation à l'eau de brome convertit le rhamnose en un acide à même nombre d'atomes de carbone, l'acide rhamnonique. Elle est d'ailleurs incompatible avec le fait que le rhamnose ne donne que des traces d'iodoforme, tandis qu'un corps à groupement $CH^3.CO$ devrait en produire abondamment.

Il ne restait donc plus que la formule à la fois méthylée et aldéhydique, c'est-à-dire :

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH(O)$$

La preuve concluante de cette conception du rhamnose ne se fit pas trop attendre. Elle a été donnée, en 1889, par un de vos plus habiles chercheurs dans le domaine des hydrates de carbone, M. Maquenne (16), qui fit voir que la distillation du rhamnose avec les acides minéraux étendus, non oxydants, bien entendu, engendre une quantité considérable de méthylfurfurol :

```
         CH—CH
         ||    ||
   CH³-C      C-CH(O)
          \  /
           O
```

ce qui s'explique aisément par le départ de 3 molécules d'eau de la molécule de rhamnose. La formation de méthylfurfurol excluait en même temps les formules à chaîne arborescente, ramifiée, telles que :

```
CH³-C-CHOH-CHOH-CH(O),   etc.
   /  \
CH²OH  OH
```

qui, si elles n'interprétaient pas l'oxydation du rhamnose, s'accordaient toujours avec sa nature manifeste d'alcool tétravalent. Plus tard, l'enchaînement linéaire des carbones du rhamnose a d'ailleurs pu être confirmé une fois de plus, car l'acide rhamnohexonique $C^7H^{14}O^7$, dérivé du rhamnose par fixation d'acide cyanhydrique et saponification ultérieure, se laissait réduire par l'acide iodhydrique en acide heptylique normal.

Voici les phases par lesquelles ont passé nos vues sur la constitution chimique du premier méthylpentose. J'ajouterai que la formule aldéhydique se maintint jusque dans le temps dernier où, grâce aux brillants travaux d'Irvine et ses élèves (17), elle subit une modification qui ne porte d'ailleurs ni sur la nature du squelette carboné, ni sur la répartition des atomes d'oxygène le long de la chaîne, mais uniquement sur la fonction de deux de ses atomes d'oxygène. Au lieu de former une fonction carbonyle et un oxhydryle, ces 2 oxygènes font partie l'un d'une fonction semi-acétatique, l'autre d'une fonction oxyde d'amylène, comme nous le montre la formule moderne suivante :

```
CH³-CH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH
    |________O____________|
```

Dans le rhamnose on reconnut un type particulier de sucres réducteurs. Ce type ne devait pas longtemps rester isolé. En 1891, il reçut, en effet, un nouveau représentant dans le fucose, sucre caractéristique des fucacées, algues marines très répandues. Nous devons sa découverte aux observations simultanées de Maquenne (18) et de Tollens et Bieler (19) à Göttingue, observations relatives à la composition du fucusol de Stenhouse (20), huile que cet auteur a vu (déjà en 1850) se former dans la distillation des dites algues avec les acides étendus, et qu'il a considéré comme un isomère du furfurol. En étudiant le fucusol Maquenne reconnut sa nature complexe, et parvint, en 1889, à le décomposer par distillation fractionnée, en furfurol ordinaire et son homologue méthylé, le méthylfurfurol, le même qu'il devait obtenir quelques mois plus tard dans la décomposition du rhamnose par les acides.

Simultanément avec Maquenne, Tollens et son collaborateur arrivèrent (en 1890) au même résultat quant à la présence de méthylfurfurol dans le fucusol, et firent les premiers essais pour isoler le méthylpentose générateur du méthylfurfurol. En saccharifiant les algues, ils purent en extraire le sucre à l'état d'une phénylhydrazone dérivée d'un méthylpentose, mais différente de l'hydrazone du rhamnose, et deux ans après (en 1892) Günther et Tollens (21) isolèrent le fucose pur et cristallisé en mettant à profit le dédoublement de sa phénylhydrazone par l'acide chlorhydrique concentré. Ils établirent l'isomérie du fucose avec le rhamnose, sans toutefois prouver directement, c'est-à-dire par conversion en acide méthylpentonique, qu'il appartient à la classe des sucres aldéhydiques ou aldoses.

Dans l'année qui suivit l'isolement du fucose par Günther et Tollens, donc en 1893, un nouveau membre vint s'ajouter à la famille des méthylpentoses. C'est le quinovose de Fischer et Liebermann (22). L'histoire en est fort curieuse. C'est encore un sucre qui, tout comme le rhamnose, dissimulait pendant longtemps sa véritable nature. Sa découverte remonte aux recherches de Hlasiwets (23) sur la quinovine, principe retiré de diverses espèces de quinquina, En dédoublant la quinovine, en solution alcoolique, par le gaz chlorhydrique, le dit auteur vit apparaître une matière sucrée de composition $C^6H^{12}O^5$. Liebermann et Giesel (24) qui en avaient repris l'étude, constatèrent que — à la différence des sucres ordinaires — le sucre de quinquina se laissait distiller sous pression ordinaire, qu'il ne réduisait pas sensiblement la liqueur de Fehling, qu'il n'était pas fermentescible, et ne se laissait pas convertir en osazone. Cette curieuse manière de se comporter restait inexplicable pendant de longues années, et fit ranger la quinovite, comme on l'appelait d'après Oudemans (25), parmi les sucres-alcools. Le mot de l'énigme ne fut trouvé qu'en 1893 par Fischer et Liebermann (26), qui purent montrer par voie d'hydrolyse que ce qu'on avait pris pour le sucre de quinquina, n'était en réalité point un glucose libre, mais le dérivé éthylique d'un nouveau méthylpentose qu'ils appelèrent quinovose. Lors de la préparation du sucre à partir de la quinovine il s'était donc produit, sous l'action simultanée du solvant (alcool éthylique) et de l'acide chlorhydrique, une glucosidifi-

cation du quinovose naissant. L'étude du quinovose faite par Fischer et Liebermann, est d'ailleurs très incomplète. Les auteurs se contentent de préparer l'osazone, et de montrer que leur sucre fournit du méthylfurfurol sous l'action des acides à chaud. Ils ne donnent pas de preuve exacte de la nature aldéhydique de leur sucre. Ils mentionnent, il est vrai, la formation d'un acide au contact de l'eau de brome, mais, faute de substance, ils ne sont pas en état de prouver que c'est l'acide aldonique correspondant au quinovose, l'acide quinovonique.

Nos connaissances des méthylpentoses se bornaient aux trois sucres nommés, au *rhamnose*, au *fucose* et au *quinovose*, lorsque j'entrepris, en 1898, l'étude des composants sucrés des hétéroglucosides naturels. J'ai été amené à cette étude par l'observation que le méthylfurfurol donne avec la phloroglucine, en présence d'acide chlorhydrique à 12 0/0, un précipité rouge très caractéristique. L'étude quantitative de cette condensation, entrevue déjà par Zeisel (27), me permit d'élaborer une méthode à la fois qualitative et quantitative pour la détermination des méthylpentoses à côté des hexoses ou même des pentoses simples (28). Je ne tardai pas à appliquer ma nouvelle méthode à l'analyse d'une série d'hétéroglucosides naturels, en les distillant directement avec de l'acide chlorhydrique à 12 0/0, et en précipitant le distillat par la phloroglucine (29). J'observai alors que certains de ces glucosides, dans lesquels on avait supposé jusque là la seule présence de glucose ou plus généralement d'hexose, se révélèrent comme étant méthylpentosifères. Ce sont principalement les glucosides suivants : la *convolvuline* (30), la *jalapine* (31), la *scammonine* (32), les *turpéthéines* α et β (33), la *solanine* (34), la *convallamarine* (35). L'étude approfondie des produits sucrés obtenus dans l'hydrolyse complète de ces glucosides a donné les résultats suivants : Chez certains d'entre eux, le méthylpentose révélé par ma réaction à la phloroglucine, se montra identique au rhamnose. C'est le cas de la turpéthéine α et de la solanine. Chez d'autres, au contraire, je pus découvrir des méthylpentoses nouveaux. C'est le cas des glucosides caractéristiques des convolvulacées et des ipoméacées, à savoir la convolvuline, la jalapine et la scammonine (ces deux identiques d'après certains auteurs), et la turpéthéine β. Dans les produits d'hydrolyse de ces glucosides j'ai pu établir la présence d'un quatrième méthylpentose, du *rhodéose* (36). Dans la convolvuline, enfin, je découvris un nouvel isomère, l'*isorhodéose* (37), qui s'y trouve à côté du rhamnose et du rhodéose. Il sera peut-être intéressant d'intercaler ici une petite remarque : Lorsque j'abordais l'étude de la convolvuline, le dernier travail à ce sujet, celui de Taverne (38) datant de 1894, indiquait comme seul composant sucré de la convolvuline le glucose ordinaire. Le dit auteur concluait à sa seule présence uniquement d'après le pouvoir rotatoire qu'il avait trouvé égal à 52°,5. En réalité, la composition de la convolvuline est bien plus complexe, mes recherches y ont fait découvrir non moins de quatre sucres, à savoir le glucose, le rhodéose, le rhamnose et l'isorhodéose. Voyons comment ils sont répartis dans la convolvuline : L'acide convolvulique, produit principal du

dédoublement barytique, renferme les 3 premiers sucres, l'acide purgique, produit accessoire de cette scission a pour seul composant sucré l'isorhodéose. Il est possible que les trois premiers sucres existent dans l'acide convolvulique à l'état d'un triglucoside, et je fais, dans mon laboratoire, des essais avec diverses diastases pour éclairer cette question.

Du mélange sucré, le rhodéose ne cristallisait jamais directement, il fallait l'en extraire à l'état de méthylphénylhydrazone, dont le dédoublement par l'aldéhyde benzoïque a fourni le sucre cristallisable. Une fois pur, le rhodéose m'a ménagé une grande surprise. Il s'est révélé, en effet, être l'antipode optique du fucose des algues marines (39). Je dis surprise, le fait offrait un certain intérêt biochimique, si on se rappelle l'opinion émise par Pasteur que la nature est incapable de produire chez un corps actif indifféremment la forme gauche et la forme droite.

Les méthylpentoses dont il a été question jusqu'ici étaient tous des sucres naturels. Il a été possible de leur ajouter plusieurs méthylpentoses produits artificiellement par une transformation introduite dans la chimie des sucres par Emil Fischer. C'est la transposition stéréochimique des acides aldoniques par chauffage sous pression avec l'eau et une base tertiaire comme la pyridine ou la quinoléine, et qui porte uniquement sur le groupement voisin du carboxyle, comme le font voir les schémas :

```
  CO²H             CO²H
   |       →        |
H-C-OH     ←     HO-C-H
   ⋮                ⋮
```

La réduction des lactones correspondantes donne les aldoses :

```
  CH(O)            CH(O)
   |                |
H-C-OH           HO-C-H
   ⋮                ⋮
```

qui sont entre eux comme le glucose et le mannose. Je me permets de rappeler que pour cette sorte d'isomérie, j'ai introduit le nom d'*épimérie* (40). Il s'agit donc ici du passage d'un corps donné à son *épimère*, d'une *épimérisation* En opérant une telle épimérisation indirecte, Fischer et Herborn ont pu transformer (en 1896) le rhamnose naturel en son épimère, l'*isorhamnose* ou *épirhamnose*(41). Pour ma part, en appliquant la même suite de réactions, j'ai préparé, avec mes collaborateurs, trois autres méthylpentoses artificiels, l'*épirhodéose* (42), l'*épifucose* (43), et tout récemment l'*épi-isorhodéose* (4) qui a ceci d'intéressant qu'il constitue l'inverse optique du rhamnose naturel.

Dans le tout dernier temps, il y a quelques mois seulement, deux auteurs allemands, Windaus et Schwarte (45) signalèrent encore un méthylpentose artificiel. Ils l'obtiennent par une voie très intéressante à partir du digitoxose de Kiliani. Lorsque ce dernier sucre, dont la formule aldéhydique s'écrit :

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH^2\text{-}CH(O)$$

est chauffé sons un vide très avancé, il laisse sublimer, comme l'a observé le premier Cloetta (46), un dérivé anhydrique. Windaus et Schwarte considèrent cet anhydro-digitoxose comme un analogue du rhamnal, et le transforment par oxydation au moyen de l'acide perbenzoïque eu un méthylpentose :

CH-OH		CH		CH-OH
CH H (O)	$-H^2O$ →	‖ CH (O)	$+2OH$ →	CH-OH (O)
CH-OH		CH-OH		CH-OH
CH		CH		CH
CH-OH		CH-OH		CH-OH
CH^3		CH^3		CH^3

Formule oxyde de butylène du digitoxose. — Formule oxyde de butylène d'un méthylpentose.

On voit que les auteurs utilisent là une réaction que Bergmann et Schotte (47) avaient déjà appliquée au glucal et au rhamnal, et qui leur avait fourni respectivement le mannose et le rhamnose. Ne disposant que de quantités insuffisantes d'anhydro-digitoxose, les auteurs n'ont pu préparer que quelques centigrammes de leur sucre, ce qui ne permit pas de le caractériser d'une manière définitive. Les points de fusion du sucre libre et de sa phénylosazone coïncident, il est vrai, avec ceux du rhodéose et du fucose, mais ne se maintiennent pas dans les mélanges. De plus, le sucre a été trouvé optiquement inactif, ce qui ne s'accorde avec aucun méthylpentose, à moins qu'il ne soit racémique. Il est évident que de nouvelles recherches seront nécessaires pour résoudre la question de savoir si on est en présence ou non d'un nouveau méthylpentose.

Après avoir déduit la formule de structure des méthylpentoses et passé en revue les membres de ce groupe de sucres, dirigeons notre attention sur leur stéréochimie. Quelles sont les formules spatiales ou configurations des divers méthylpentoses, et comment les a-t-on tirées des données fournies par l'expérience?

Ainsi qu'il était à prévoir, c'est encore le grand-maître en matière de sucres Emil Fischer qui, le premier, se soit occupé de ce problème stéréochimique. Voici les faits et le raisonnement qui lui ont permis d'élucider la structure stéréochimique du rhamnose (48) :

Oxydé par l'acide azotique, ce sucre en C^6 donne un biacide en C^5, l'acide *l*-trioxyglutarique. De même les deux acides rhamnohexoniques épimères (α et β) issus du rhamnose par la synthèse cyanhydrique, se convertissent par oxydation nitrique respectivement en acides mucique et talomucique, ne renfermant chacun que 6 atomes de carbone. Il y a donc, dans tous ces cas, détachement

d'un atome de carbone; et ce carbone ne peut être que celui du groupe méthyle, le carbone 6 :

$$\overset{6}{CH^3}-\overset{5}{C}HOH-\overset{4}{C}HOH-\overset{3}{C}HOH-\overset{2}{C}HOH-\overset{1}{C}H(O)$$

En effet, si c'était le carbone 1 à l'autre bout de la chaîne, les deux acides rhamnohexoniques ne pourraient donner qu'un seul acide tétraoxyadipique, ce qui est contraire à l'expérience. L'arrangement asymétrique de l'acide trioxyglutarique gauche doit se retrouver dans la molécule du rhamnose, et cet arrangement est le seul qui permette la formation de l'acide mucique, inactif par nature, par conséquent symétrique. Le rhamnose doit donc posséder la configuration :

```
                      CH(O)              |
                        |             HO-C-H
    |                   |                |
 H-C-OH  )          H-C-OH  )         H-C-OH  )
    |                   |                |
 H-C-OH  }          H-C-OH  }         H-C-OH  }
    |                   |                |
HO-C-H   )         HO-C-H   )        HO-C-H   )
    |                   |                |
                      CHOH
                        |
                       CH3
```

Arrangement arabo-trioxyglutarique. — Arrangement mucique.

Je me permettrai de corroborer la conclusion de Fischer, que c'est le méthyle qui se détache dans l'oxydation des méthylpentoses et de leurs dérivés, par une nouvelle preuve. Elle est basée sur les récentes observations de M. Kiliani (49) d'une part et les miennes avec mon élève M. Beneš (50) de l'autre. Ces observations portent sur le produit intermédiaire de l'oxydation des acides méthylpentoniques. En oxydant la lactone rhamnonique, $C^6H^{10}O^5$, par l'acide azotique concentré à la température ordinaire, M. Kiliani vit se former un acide $C^6H^8O^5$ qui — à la différence de l'acide initial — possédait des propriétés réductrices et fournissait une *p*-nitrophénylhydrazone. C'est évidemment un acide à fonction cétone. Nous avons obtenu le même acide cristallisé en appliquant à la lactone rhamnonique ma méthode d'oxydation à l'acide azoteux, et nous avons pu nous assurer que des acides cétoniques analogues prennent naissance également dans l'oxydation des lactones rhodéonique et fuconique par l'acide azoteux. En traitant son acide par l'iode et la potasse, M. Kiliani constata une formation abondante d'iodoforme, et nous avons pu vérifier cette réaction sur les produits obtenus avec l'acide azoteux. Or, la facile formation d'iodoforme prouve que le siège du groupement carbonyle doit être au voisinage immédiat du méthyle, ce qui nous amène pour l'acide

cétorhamnonique et ses analogues à la structure :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CO^2H$$

C'est certainement par cette phase intermédiaire que passe l'oxydation soit nitrique, soit nitreuse des méthylpentoses. Le voisinage du groupe cétonique explique aisément le détachement du méthyle, après quoi le carbonyle se convertit en carboxyle avec formation d'un acide trioxyglutarique :

$$\downarrow \quad \begin{array}{l} CH^3 \vdots \text{-}CO\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CO^2H \\ \qquad CO^2H\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CO^2H \end{array}$$

Mais revenons à la stéréochimie. Le deuxième méthylpentose soumis à une étude stéréochimique fut le *rhodéose* (51). Pour arriver à sa configuration dans l'espace, j'ai mis à profit les faits suivants : L'oxydation nitrique de la lactone rhodéonique m'avait fourni l'acide trioxyglutarique gauche, le même qui se forme à partir de l'arabinose gauche et du rhamnose. Ce fait admettait la possibilité des deux formules suivantes :

$$(I) \quad \begin{array}{c} CH(O) \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} CH(O) \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad (II)$$

Comment choisir entre ces deux configurations ? Le critérium stéréochimique de M. Bertrand (52), relatif à l'oxydation des alcools plurivalents par la bactérie du sorbose, vint heureusement en aide. Avec M. Bulíř (53), j'avais trouvé que la rhodéite, alcool correspondant au rhodéose, n'était pas attaquée par ledit microbe oxydant. Cette passivité faisait voir que l'arrangement dans l'espace du deuxième et du troisième chaînon était :

$$\begin{array}{c} CH^2OH \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \end{array}$$

comme il correspond à la formule I. La formule II était donc à

rejeter. Pour vérifier ma conclusion, j'ai transformé le rhodéose, par la voie habituelle, en acides rhodéohexoniques. Si la formule I était vraie, ces deux acides devaient posséder les configurations :

$$(1)\quad \begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad\qquad (2)\quad \begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

et devaient donner par oxydation nitrique respectivement l'acide *l*-mannosaccharique (1') et *l*-saccharique (2') :

$$(1')\quad \begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ CO^2H \end{array} \qquad\qquad (2')\quad \begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

En supposant la formule II comme vraie, on devait aboutir, par l'intermédiaire des acides rhodéohexoniques (3 et 4) :

$$(3)\quad \begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^3 \end{array} \qquad\qquad (4)\quad \begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

aux acides talomucique (3') et mucique (4') :

(3')

$$\begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

(4')

$$\begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

L'expérience n'a donné aucune trace d'acide mucique, mais bien de l'acide *l*-saccharique, ce qui confirme la configuration I pour le rhodéose.

Quand à la configuration de l'*isorhodéose* (51), une heureuse observation me facilita, dès le début, son établissement. Je m'étais aperçu très tôt que la *p*-bromophénylosazone d'isorhodéose avait le même point de fusion que l'osazone correspondante du rhamnose. Le fait me suggéra l'idée que le sucre générateur, pour lequel j'avais trouvé un pouvoir rotatoire de + 25°, pourrait représenter l'image spéculaire de l'isorhamnose d'Emil Fischer, pour lequel ce savant avait indiqué $[\alpha]_D = -30°$. Comme première confirmation de mon hypothèse, je vis se former de l'acide xylo-trioxyglutarique dans l'oxydation nitrique de l'isorhodéose, postulat qui ressort clairement du schéma suivant :

$$\begin{array}{c} CH(O) \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^3 \end{array} \left.\right\} \rightarrow \begin{array}{c} CO^2H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CO^2H \end{array} \left.\right\} \leftarrow \begin{array}{c} CH(O) \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^3 \end{array} \left.\right\}$$

Isorhamnose. — Acide Xylo-trioxyglutarique. — Isorhodéose.

Sur ces entrefaites, le sirop d'isorhodéose cristallisa, ce qui me permit de déterminer le pouvoir rotatoire du sucre avec bien plus de précision. Je lui trouvai alors la valeur de $[\alpha]_D = +31°,5$, pratiquement égale à la rotation de l'isorhamnose, au signe près, bien entendu. J'ai pu constater le même rapport en comparant le pouvoir rotatoire de la rhamnose-phénylosazone avec celui de l'osazone correspondante de l'isorhodéose. Comme autre preuve de la justesse de mon hypothèse, j'effectuai la transformation de l'isorhodéose en acide mucique, telle qu'elle est postulée par la nature stéréochimique de la paire isorhamnose-isorhodéose. Voici le

schéma illustrant les états successifs de cette transformation :

Isorhodéose.		Acide isorhodéonique.		Acide épi-isorhodéonique.
CH(O)		CO^2H		CO^2H
H-C-OH		H-C-OH		HO-C-H
HO-C-H	→	HO-C-H	→	HO-C-H
H-C-OH		H-C-OH		H-C-OH
CHOH		CHOH		CHOH
CH^3		CH^3		CH^3

Epi-isorhodéose.		Acide épi-isorhodéohexonique.		Acide mucique.
		CO^2H		
CH(O)		H-C-OH		CO^2H
HO-C-H		HO-C-H		H-C-OH
HO-C-H	→	HO-C-H	→	HO-C-H
H-C-OH		H-C-OH		HO-C-H
CHOH		CHOH		H-C-OH
CH^3		CH^3		CO^2H

Pour comble de sûreté, je déterminai l'arrangement au carbone 3 et 4 en dégradant l'isorhodéose par la méthode de Ruff, et en oxydant le méthyltétrose formé (55). D'accord avec ma formulation stéréochimique de l'isorhodéose, ces réactions me firent aboutir à l'acide tartrique gauche, comme le met en évidence le schéma que voici :

Isorhodéose.		Méthyltétrose.		Acide tartrique gauche.
CH(O)				
H-C-OH		CH(O)		CO^2H
HO-C-H	→	HO-C-H		HO-C-H
H-C-OH		H-C-OH	→	H-C-OH
CHOH		CHOH		CO^2H
CH^3		CH^3		

Vous avez sans doute remarqué que dans toutes les configurations de méthylpentoses données jusqu'à présent l'arrangement stéréochimique autour du carbone 5 restait indéterminé. Etait-il H-C-OH ou HO-C-H? Cette incertitude se prolongea pendant de longues années. Chez le rhamnose, cette configuration n'a pu être

déterminée qu'en 1912, où Fischer et Zach (56) parvinrent à rattacher l'isorhamnose, épimère du rhamnose, au glucose ordinaire. En passant par une série de termes intermédiaires, ces chercheurs purent réduire le groupement CH^2Br de l'acétodibromoglucose en groupe méthyle, et transformer ainsi l'oxyméthylpentose ou hexose de départ en méthylpentose.

Voici le schéma stéréochimique de ce très intéressant passage de la classe des hexoses à celle des pentoses méthylés :

```
     OH                  Br                  OCH³
  CH ──────┐          CH ──────┐          CH ──────┐
  |        |          |        |          |        |
H-C-OH     |       H-C-O-Ac    |       H-C-O-Ac    |
  |        |          |        |          |        |
HO-C-H     O     Ac-O-C-H      O     Ac-O-C-H      O
  |        |          |        |          |        |
H-C-OH     |       H-C-O-Ac    |       H-C-O-Ac    |
  |        |          |        |          |        |
H-C ───────┘       H-C ────────┘       H-C ────────┘
  |                   |                   |
  CH²OH               CH²Br               CH²Br

     OCH³                OCH³                OH
  CH ──────┐          CH ──────┐          CH ──────┐
  |        |          |        |          |        |
H-C-O-Ac   |       H-C-OH      |       H-C-OH      |
  |        |          |        |          |        |
Ac-O-C-H   O      HO-C-H       O      HO-C-H       O
  |        |          |        |          |        |
H-C-O-Ac   |       H-C-OH      |       H-C-OH      |
  |        |          |        |          |        |
H-C ───────┘       H-C ────────┘       H-C ────────┘
  |                   |                   |
  CH³                 CH³                 CH³
```

Le méthylpentose obtenu ainsi par réduction indirecte du glucose se montra être identique à l'isorhodéose. Le cinquième chaînon de celui-ci possède donc l'arrangement H–C–OH, le même que dans le glucose ordinaire, et ce même arrangement doit par conséquent se retrouver dans le *d*-rhamnose, tandis que pour le rhamnose naturel on a, à ce même endroit, la configuration HO–C–H. Il s'ensuit que les configurations complètes des deux rhamnoses seront représentées par les symboles :

```
                   CH(O)         CH(O)
                     |             |
                  H-C-OH       HO-C-H
                     |             |
l-Rhamnose        H-C-OH       HO-C-H        d-Rhamnose
 (naturel)       HO-C-H         H-C-OH      (artificiel)
                     |             |
                 HO-C-H         H-C-OH
                     |             |
                    CH³           CH³
```

Chez le fucose et le rhodéose, l'arrangement stérique du cinquième chaînon a pu être élucidé grâce aux beaux travaux du chimiste américain Hudson sur les rapports existant entre la configuration des sucres ou de leurs dérivés et l'activité optique. Dans le cas qui nous occupe c'est sa *règle du signe de rotation des lactones aldoniques* (57) qui a été mise à profit. Elle énonce que toute lactone qui, dans la formule écrite verticalement, présente l'oxygène γ à droite, est dextrogyre, tandis qu'elle tourne à gauche, si l'oxygène en question se trouve du côté gauche de la chaîne. En oxydant le fucose par un courant d'air, en milieu alcalin, un élève de M. Hudson, Clark (58), obtint comme produit de dégradation, une lactone méthyltétronique *lévogyre*, ce qui permet de conclure à la configuration HO-C-H du cinquième chaînon du fucose : En effet :

```
   CH(O)
     |
HO-C-H                      ┌───CO                             CO²H
     |                      |    |                              |
   H-C-OH     donne par     O  H-C-OH        dérivée         H-C-OH
     |        dégradation   |    |                              |
   H-C-OH     la lactone    |  H-C-OH        de l'acide      H-C-OH
     |                      |    |                              |
HO-C-H                      └────C-H                        HO-C-H
     |                           |                              |
    CH³                         CH³                            CH³
```

Sur la chaîne du rhodéose, antipode optique du fucose, l'arrangement autour du cinquième carbone doit naturellement être inverse, de sorte que la configuration complète de ce sucre est donnée par le symbole :

```
   CH(O)
     |
   H-C-OH
     |
  HO-C-H
     |
  HO-C-H
     |
   H-C-OH
     |
    CH³
```

J'ai d'ailleurs vérifié cette formule d'une manière directe, en dégradant le rhodéose par la méthode classique de Wohl, acétylation de l'oxime du sucre et décomposition du nitrile acétylé par l'oxyde d'argent ammoniacal. L'oxydation du rhodéotétrose obtenu nous a fourni, à M. Valentin et moi, une lactone rhodéotétronique *dextrogyre*, d'accord, avec nos prévisions (59).

Pour ce qui concerne la configuration des méthylpentoses artificiels, de l'épirhodéose, de l'épifucose, et de l'épirhamnose ou isorhamnose, il suffit de dire deux mots : Ces sucres étant issus d'une épimérisation, leur arrangement stéréochimique ne peut

différer qu'au carbone 2 ou α de la configuration du sucre générateur.

En résumant ce que je viens d'exposer, on obtient le tableau des méthylpentoses que voici :

CH(O) H-C-OH H-C-OH H-C-OH H-C-OH CH^3 *d*-Allométhylose.	CH(O) HO-C-H HO-C-H HO-C-H HO-C-H CH^3 *l*-Allométhylose.	CH(O) HO-C-H H-C-OH H-C-OH H-C-OH CH^3 *d*-Altrométhylose.	CH(O) H-C-OH HO-C-H HO-C-H HO-C-H CH^3 *l*-Altrométhylose.
CH(O) H-C-OH HO-C-H HO-C-H H-C-OH CH^3 Rhodéose. (*d*-galactométhylose).	CH(O) HO-C-H H-C-OH H-C-OH HO-C-H CH^3 Fucose. (*l*-galactométhylose).	CH(O) HO-C-H HO-C-H HO-C-H H-C-OH CH^3 Epirhodéose. (*d*-talométhylose).	CH(O) H-C-OH H-C-OH H-C-OH HO-C-H CH^3 Epifucose. (*l*-talométhylose).
CH(O) HO-C-H HO-C-H H-C-OH H-C-OH CH^3 *d*-Rhamnose. (*d*-mannométhylose).	CH(O) H-C-OH H-C-OH HO-C-H HO-C-H CH^3 *l*-Rhamnose. (*l*-mannométhylose).	CH(O) H-C-OH HO-C-H H-C-OH H-C-OH CH^3 Isorhodéose. (*d*-glucométhylose).	CH(O) HO-C-H H-C-OH HO-C-H HO-C-H CH^3 Isorhamnose. (*l*-glucométhylose).
CH(O) H-C-OH H-C-OH HO-C-H H-C-OH CH^3 *d*-Gulométhylose.	CH(O) HO-C-H HO-C-H H-C-OH HO-C-H CH^3 *l*-Gulométhylose.	CH(O) HO-C-H H-C-OH HO-C-H H-C-OH CH *d*-Idométhylose.	CH(O) H-C-OH HO-C-H H-C-OH HO-C-H CH^3 *l*-Idométhylose.

J'y ai fait figurer tous les méthylpentoses pseudoaldéhydiques prévus par la théorie. Pour leur donner des noms rationnels, je me sers de la nomenclature suivante (60) : Tout sucre méthylé au carbone reçoit le nom de *méthylose*. Pour indiquer la configuration, on fait précéder ce mot d'un préfixe qui se rapporte au sucre oxyméthylé à même nombre d'atomes de carbone. Ainsi le *rhamnose* est un *mannométhylose*, car il présente autour de ses centres d'asymétrie la même configuration que le mannose, dont il ne diffère que par un atome d'oxygène en moins. Le rhodéose est un galactométhylose, l'isorhodéose un glucométhylose, etc. Cette nomenclature, qui rattache les méthylpentoses aux hexoses, permet de baptiser d'une manière très commode les méthylpentoses non encore préparés, mais prévus par la théorie. Ce sont les allométhyloses, les altrométhyloses, les gulométhyloses, les idométhyloses.

Examinons maintenant les chances qu'il y a pour compléter la famille des méthylpentoses. Si l'on fait abstraction de la découverte possible de nouveaux méthylpentoses naturels, et qu'on se borne aux synthèses ou préparations artificielles, on prévoit plusieurs moyens permettant d'aboutir au résultat voulu. Ils consistent tous dans l'interversion de l'arrangement atomique autour des divers centres d'asymétrie. Parmi ces transpositions, la mieux étudiée est celle qui porte sur le carbone α ou 2. C'est l'épimérisation dont j'ai déjà fait mention. Elle se laisse effectuer, comme nous le savons déjà, *indirectement* par la méthode classique à la pyridine, ou en passant par le dérivé éthylénique ou glucalique du méthylpentose de départ. La fixation de deux oxhydryles sur un glucal donne, en effet, parfois l'épimère du sucre initial, comme c'est le cas du glucal ordinaire qui est converti en mannose (47), épimère du glucose ordinaire. L'épimérisation *directe* du sucre, sous l'action ménagée des bases, découverte par les Hollandais Lobry de Bruyn et van Ekenstein (61), pourrait à la rigueur mener au même but, mais elle s'y prête beaucoup moins, étant donné qu'elle fournit des mélanges d'une complexité désolante. L'action des bases porte en effet non seulement sur le carbone 2, mais aussi sur son voisin 3, et outre cela elle détermine une cétonisation. Le mélange ainsi formé menace de devenir inextricable. De réactions qui déterminent uniquement la transposition au chaînon 3 des sucres, on n'en connaît pas jusqu'à présent. Et la même remarque s'applique au carbone 4.

Pour le carbone 5 une nouvelle voie s'ouvre dans la cétonisation des acides aldoniques, réaction que j'ai signalée tout à l'heure. Elle a lieu sous l'influence ménagée de l'acide azotique (d'après les observations de M. Kiliani) (49), ou azoteux (d'après mes recherches avec M. Beneš) (50), et convertit les acides méthylpentoniques en acides céto-méthylpentoniques de structure :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CO^2H$$

La réduction en milieu alcalin d'un tel acide cétonique doit fournir deux acides méthylpentoniques stéréoisomères, par suite

du fait que le carbone 5 redevient asymétrique lors de la transformation de CO en CHOH :

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CO^2H$$

L'un de ces deux acides doit correspondre à l'acide méthylpentonique initial, l'autre, le nouveau, doit en différer par la configuration an carbone 5. La réduction par l'amalgame de sodium, opérée cette fois-ci en milieu légèrement acide, doit transformer la nouvelle lactone en un nouveau méthylpentose.

En collaboration avec M. Beneš (62), j'ai expérimenté ce nouveau mode d'obtention de méthylpentoses sur la lactone 5-cétorhamnonique obtenue dans l'oxydation de la lactone rhamnonique par l'aeide azoteux. Le procédé nous a fourni un mélange de lactones, dans lequel la rhamnolactone prédominait fortement. Des eaux-mères, nous avons toutefois pu extraire une petite quantité d'une lactone qui différait de la laetone rhamnonique non seulement par le point de fusion et le pouvoir rotatoire, mais encore par la grande solubilité de sa phénylhydrazide dans l'alcool froid. Réduite par l'amalgame de sodium, cette lactone fournit un méthylpentose non pas dextrogyre comme le rbamnose, mais lévogyre, dont l'osazone, très soluble dans l'alcool et dans l'acétone, fondait entre 140° et 142°. Elle diffère de la rhamnosazone non seulement par le point de fusion, mais encore par son pouvoir rotatoire dans un mélange de 4 vol. de pyridine et 6 vol. d'alcool absolu. A la différence de la rhamnosazone, qui, dans ces conditions, est dextrogyre, la nouvelle osazone est lévogyre. Le sucre est donc un méthylpentose nouveau, c'est le *gulométhylose* prévu par la théorie. .

Remarquons à ce propos que la lactone à pouvoir rotatoire très élevé : $[\alpha]_D = -87°,7$ que M. Kiliani avait obtenue lors de la réduction de la lactone-5-céto-rhamnonique, et qu'il avait considérée comme un stéréo-isomère de la rhamnolactone et appelée lactone guléonique, n'est, d'après nos recherches, point autre chose qu'une nouvelle lactone de l'acide rhamnonique. Elle se laisse en effet obtenir à partir de la rhamnolactone ordinaire par le procédé suivant : On convertit la lactone ordinaire en sel alcalin, on ajoute la quantité équivalente d'acide chlorhydrique, on évapore à consistance sirupeuse, et l'on extrait l'acide rhamnonique par l'alcool à 96 0/0 à chaud. La solution alcoolique, concentrée par évaporation au B.-M. est abandonnée à la cristallisation. Les premières fractions qu'elle laisse déposer, présentent les mêmes propriétés optiques que la prétendue lactone guléonique de M. Kiliani, et fournissent avec la phénylhydrazine la phénylhydrazide rhamnonique ordinaire de point de fusion 195°. Les détails relatifs à la formation de diverses lactonea rhamnoniques sont publiés dans les Mémoires de l'Académie tchèque des Sciences. Je me permettrai de les présenter aux lecteurs du *Bulletin* de votre Société chimique.

Je ne manquerai pas d'étendre la méthode de cétonisation et réduction ultérieure aux autres méthypentoses naturels. Sauf empêchement d'ordre stéréochimique lors de la réduction des cétolactones respectives, le *rhodéose* devra se laisser convertir en

l-altrométhylose, le *fucose* en *d-altrométhylose*, le *d-rhamnose* en *l-gulométhylose*. L'épimérisation de ces sucres permettra probablement de passer des altrométhyloses aux allométhyloses, des gulométhyloses aux idométhyloses, après quoi la famille des méthylpentoses sera complète. Tout cela est, comme vous voyez, fort simple en théorie, mais la solution pratique de tous ces problèmes sera certainement entourée de grandes difficultés, étant donné qu'il s'agit de matières premières d'un accès fort difficile.

La synthèse du gulométhylose a déjà donné un fruit inespéré. Elle a apporté la lumière dans la question de la configuration du quinovose. Depuis le travail de Fischer et Liebermann (22), datant de 1893, et dans lequel le quinovose a été caractérisé comme un méthylpentose, aucune recherche n'est à signaler. Et pourtant, il y a jusqu'à la structure dans le plan qui restait douteuse, car le quinovose pouvait tout aussi bien constituer un aldose méthylé qu'un cétose méthylé. Il fournissait bien du méthylfurfurol à Fischer et Liebermann, mais cette réaction, réputée tacitement caractéristique des méthylpentoses aldéhydiques, ne l'est pas en réalité. J'ai, en effet constaté (avec M. Rác) (63) que la formation de méthylfurfurol sous l'action des acides minéraux n'est pas limitée aux méthylpentoses aldéhydiques, mais est également positive avec les méthylpentoses cétoniques, comme nous l'a montré l'expérience faite avec le 2-cétorhamnose obtenu à partir de la rhamnosazone par dédoublement à l'aldéhyde benzoïque. Pour décider de la structure du quinovose, il a donc fallu étudier son oxydation à l'eau de brome. C'est ce que j'ai fait en ce temps dernier, et cette oxydation m'a fourni un acide formant une lactone dextrogyre, dont la réduction à l'amalgame de sodium régénérait le quinovose initial, preuve convaincante que le quinovose appartient effectivement à la classe des aldoses.

Quant à la configuration stéréochimique du quinovose, elle découle presque entièrement de la comparaison des osazones des méthylpentoses connus jusqu'à présent. Les 16 méthylpentoses aldéhydiques prévus par la théorie, se laissent diviser en 4 groupes, dont chacun correspond à une osazone de mêmes propriétés physiques, au pouvoir rotatoire près. Or, l'osazone du quinovose n'est identique ni à l'osazone du groupe rhamnosique, ni à l'osazone du groupe rhodéosique, ni enfin à celle du groupe gulométhylique (64). Elle ne saurait donc appartenir qu'au groupe I qui comprend les allométhyloses et les altrométhyloses. En d'autres termes, le quinovose doit posséder à ses carbones β, γ et δ la même configuration que l'allose ou l'altrose. Il ne reste plus qu'à établir la configuration au carbone α, soit par oxydation nitrique soit par d'autres méthodes, pour que la formule stéréochimique soit complète. J'espère pouvoir combler bientôt cette lacune par les essais qui sont en cours à mon laboratoire.

La solution de ce problème et de problèmes analogues sera considérablement facilitée par les progrès réalisés depuis l'époque classique d'Emil Fischer. Grâce surtout aux observations et considérations de M. Hudson (65), dont on ne saurait assez admirer la finesse, on possède plusieurs critériums nouveaux de l'arrange-

ment stéréochimique aux divers centres d'asymétrie de la chaîne des aldoses et des acides aldoniques :

Pour le carbone 2 ou α il y a un véritable embarras de richesse. Nous trouvons ici d'abord *la règle du signe de rotation des phénylhydrazides aldoniques*, énoncée par Levene et Hudson (66), et qui dit que *toute phénylhydrazide dextrogyre présente l'oxhydryle α à droite de la chaîne, et vice-versa.* :

Le corps

```
  CO-NH-NH-C6H5
  |
H-C-OH
  :
```

est donc dextrogyre,

le corps

```
   CO-NH-NH-C6H5
   |
HO-C-H
   :
```

est lévogyre.

Après Levene et Hudson, les chimistes hollandais Weerman (67), Mlle van Marle (68) et van Wijk (69) trouvèrent que la règle était également valable pour les *amides aldoniques*, et les *hydrazides simples*, c'est-à-dire dérivées de la diamide. Le fait apparaît d'ailleurs naturel, puisqu'il s'agit, dans tous ces cas, d'amides substituées.

Un autre critérium précieux repose sur la règle du signe de rotation des benzylphénylhydrazones, également due à M. Hudson (65). D'après cette règle *toute benzylphénylhydrazone dextrogyre présente l'oxhydryle α du côté gauche de la chaîne supposée verticale*, et inversement. Une benzylphénylhydrazone dextrogyre possède donc l'arrangement :

```
           /C6H5
   CH=N-N<
   |       \CH2-C6H5
HO-C-H
   :
```

tandis qu'une benzylphénylhydrazone lévogyre correspond au symbole :

```
          /C6H5
  CH=N-N<
  |       \CH2-C6H5
H-C-OH
  :
```

Pour les carbones α et β à la fois, nous possédons les deux critériums classiques, celui de M. Bertrand (70), et le critérium mucique. *Dans un sucre-alcool attaquable par la bactérie du sorbose, les hydroxyles α et β se trouvent du même côté de la chaîne carbonée*, c'est-à-dire dans les positions :

```
  |                  |
H-C-OH            HO-C-H
  |        ou        |
H-C-OH            HO-C-H
  |                  |
```

La même configuration existe dans un aldose qui, par l'intermédiaire de la synthèse des cyanhydrines, se laisse convertir en acide mucique.

Pour déterminer la position de l'oxhydryle γ, le critérium lactonique de M. Hudson rend, comme nous l'avons déjà vu, d'excellents services : *Une lactone dextrogyre présente cet oxhydryle à droite de la chaîne supposée verticale, et vice-versa.*

La position des oxhydryles α. β et γ est donnée par le critérium trioxyglutarique classique et par celui de Braun (71). *Un aldose n'est précipité par la diphénylméthane-diméthyl-dihydrazine que lorsqu'il présente dans les positions α, β, γ au moins 2 oxhydryles adjacents.* C'est le cas, dans le tableau des méthylpentoses, des configurations allo, altro, galacto, talo, manno, gulo.

Le critérium trioxyglutarique n'a pas besoin d'explication : *Suivant que l'oxydation d'un aldose fournit l'acide l-arabo-, d-arabo-, xylo- ou enfin ribo-trioxyglutarique, ses carbones α, β, γ offrent la configuration :*

l-Arabo-	*d*-Arabo-	Xylo-		Ribo-	
C	C	C	C	C	C
H–C–OH	HO–C–H	H–C–OH	HO–C–H	H–C–OH	HO–C–H
HO–C–H	H–C–OH	HO–C–H	H–C–OH	H–C–OH	HO–C–H
HO–C–H	H–C–OH	H–C–OH	HO–C–H	H–C–OH	HO–C–H
|	|	|	|	|	|

La connaissance de la configuration des sucres n'est pas seulement un moyen de classification, mais présente de l'intérêt encore pour la chimie générale. En effet, à mesure que s'accroît le nombre des sucres étudiés au point de vue stéréochimique, les rapports existant entre leur configuration et leurs propriétés optiques ressortent avec une clarté toujours plus grande.

Je me bornerai ici à relever deux observations (72) que j'ai faites en comparant divers pentoses, méthylpentoses et hexoses de configuration identique ou similaire. J'ai d'abord trouvé que la transposition épimérique exerce sur le pouvoir rotatoire une influence déterminée. Le transport de l'oxhydryle α de droite à gauche détermine un abaissement du pouvoir rotatoire positif, le transport de l'oxhydryle α de gauche à droite produit uue dépression du pouvoir rotatoire négatif. Ces dépressions peuvent même dépasser le zéro, de sorte que l'activité optique du produit d'épimérisation est de signe contraire par rapport au corps initial. Le tableau page 23 rend compte de cette régularité. Nous y voyons, par exemple, le *d*-glucose avec son $[\alpha]_D$ d'équilibre égal à $+52°,5$. Le pouvoir rotatoire spécifique de son épimère, le mannose est seulement de $+14°$. Le *d*-rhamnose tourne $[\alpha]_D = -8°,5$, son épimère le *d*-épirhamnose ou isorhodéose, dérivé du *d*-rhamnose par transport de l'oxhydryle α de gauche à droite, tourne $[\alpha]_D = +30°$.

Seule la paire épimérique *d*-gulose-*d*-idose fait exception à la règle, mais il s'agit ici de sucres sirupeux ne donnant aucune

EFFET OPTIQUE

De l'épimérisation

	[α]D d'équilibre :	
d-Arabinese	—	105°
d-Ribose	—	21°
l-Arabinose	+	105°
l-Ribose	+	21°
d-Xylose	+	19°
d-Lyxose	—	14°
l-Rhamnose (anhydre)	+	9°,4
l-Epirhamnose	—	30°
d-Rhamnose (anhydre)	—	9°,4
Isorhodéose	+	30°
Rhodéose	+	76°
Epirhodéose	+	56°
Fucose	—	76°
Epifucose	—	44°
d-Glucose	+	52°,5
d-Mannose	+	14°,6
l-Glucose	—	52°,5
l-Mannose	—	14°,6
d-Galactose	+	80°,5
d-Talose	—	21°,4*
d-Gulose	—	28°
d-Idose	+	7°,5

Du passage de CH^2OH à CH^3

	[α]D d'équilibre :	
l-Arabinose	+	105°
Rhamnotétrose	—	5°,1
d-Lyxose	—	14°
Rhodéotétrose	+	32°
d-Glucose	+	52°,5
Isorhodéose	+	30°
l-Glucose	—	52°,5
l-Epirhamnose	—	30°
d-Galactose	+	80°,5
Rhodéose	+	76°
l-Galactose	—	80°,5
Fucose	—	76°
d-Talose	—	21°,4*
Epirhodéose	+	56°
l-Talose	+	21°,4
Epifucose	—	44°
d-Mannose	+	14°,6
d-Rhamnose (anhydre)	—	9°,4
l-Mannose	—	14°,6
l-Rhamnose (anhydre)	+	9°,4
d-Gulose	—	28°
d-Gulométhylose	—	19°
α.*l*-Mannoheptose	—	69° **
α.*l*-Rhamnohexose	—	61°
β-Galaheptose	—	55°
α-Rhodéohexose	+	12°

* Récente valeur de Braun.

** Valeur tirée du *d*-mannoheptose.

garantie de pureté, et dont le pouvoir rotatoire pourra subir des corrections, une fois qu'il sera possible d'opérer avec les sucres cristallisés. La règle que je viens de formuler rappelle exactement celle que Levene (73) avait trouvée pour les sels alcalins des acides aldoniques épimères. Le pouvoir rotatoire est, là encore, plus fortement dextro, lorsque l'oxhydryle α se trouve à droite de la chaîne, et *vice-versa*. C'est ainsi que pour le *d*-gluconate de sodium l'$[\alpha]$ est égal à $+11°,78$, tandis qu'il est seulement $-8°,82$ pour le sel de l'acide *d*-mannonique.

La comparaison du pouvoir rotatoire des méthyloses avec celui des sucres ordinaires de même configuration m'a révélé une règle tout à fait analogue à la première. Le changement du groupe oxyméthyle CH^2OH en simple méthyle CH^3 a pour effet de déprimer le pouvoir rotatoire dans la direction du signe contraire. En d'autres mots, lorsque l'aldose oxyméthylé est dextrogyre, le méthylose correspondant est moins fortement dextrogyre jusqu'à lévogyre. D'une manière analogue, à un aldose oxyméthylé correspond uu méthylose moins lévogyre jusqu'à dextrogyre. Voici un exemple. Le glucose ordinaire :

```
   CH(O)                                     CH(O)
    |                                         |
 H-C-OH                                    H-C-OH
    |       pour l'isorhodéose                |
HO-C-H                                    HO-C-H        on a seulement
    |          ou d-gluco-                    |
 H-C-OH                                    H-C-OH       [α]D = + 30°
    |          méthylose :                    |
 H-C-OH                                    H-C-OH
    |                                         |
   CH²OH                                     CH³
```

présente un $[\alpha]_D = +52°,5$.

Le tableau page 23, où se trouvent réunies 24 données polarimétriques, fait voir que la règle s'applique indifféremment aux sucres de la série pentosique, et hexosique.

Après ces considérations d'ordre plutôt général revenons, pour terminer, sur la phytochimie et la biochimie des méthylpentoses. Ainsi que je l'ai déjà dit au début de ma conférence, la diffusion de ces sucres dans le règne végétal est considérable. Les uns s'y rencontrent surtout sous forme de polyglucosides. C'est le cas du fucose, très répandu dans les algues marines. Tollens et ses collaborateurs l'ont extrait des diverses fucacées de la Mer du Nord, telles que fucus nodosus, f. vesiculosus, du « nori » japonais provenant de l'algue porphyria laciniata, etc. Pour ma part, j'ai pu constater la présence de fucosanes dans le fucus virsoïdes, caractéristique de la Méditerranée. D'après Tollens et Widtsœ, on les rencontre aussi dans plusieurs sortes de gomme adragante. Le nombre des cas, où l'on a trouvé des méthypentoses ou méthylpensanes en général, sans les identifier avec aucun des méthylpentoses connus, est bien plus considérable. En effet, ils ont été

décelés dans les parties les plus diverses des végétaux : les *graines* des céréales (le froment, le seigle, l'avoine, l'orge, le maïs), les graines de lin, de colza, de poivre noir, de soja, dans les semences de cotonnier, de betterave sucrière, les fèves de haricot, dans les *feuilles* de chêne, de bouleau, de tilleul, de platane, d'aune, d'érable, de knautia silvatica; dans les *fleurs* de poirier; dans le *bois* de chêne, de bouleau, de frêne, de pin, de cèdre, dans le bois fossile de séquoïa, etc.; dans l'orange, la carotte, le chou-navet; dans l'*écorce* de chêne; dans les membranes de plusieurs champignons tels que leucites sepiaria, daedalea quercina, et divers polyporus; j'ai également trouvé des méthylpentosanes dans certaines algues vertes d'eau douce du genre de cladophora. Des méthylpentosanes entrent dans la composition de certaines *sécrétions* végétales, telles que la gomme arabique, la gomme de cerisier, des *matières pectiques*, comme par exemple celles des raisins d'où les méthylpentoses passent dans le vin, dans celles des fruits doux, de la pectine, des fibres de ramie, dans certaines gommes de levure, etc. A la différence du fucose, le rhamnose, le rhodéose et l'isorhodéose sont caractéristiques des hétéroglucosides, où ils figurent soit seuls, soit à côté du glucose ou, plus rarement, du galactose et d'autres sucres. Le nombre d'hétéroglucosides naturels à composant méthypentosique dépasse déjà 25 pour un total de 100 hétéroglueosides suffisamment étudiés.

Voilà pour les végétaux. Dans l'organisme animal. il est rare de rencontrer les méthylpentoses. La littérature ne présente guère, à ce sujet, qu'un cas de diabète où l'urine renfermait, à côté du glucose ordinaire, une proportion notable de rhamnose.

Dans la biochimie proprement dite des méthylpentoses, presque tout reste à faire. On sait que ce sont des sucres non fermentescibles par les levures, qu'ils sont attaqués, à l'égal des autres sucres, par une foule de microbes, mais leur rôle dans l'économie végétale reste complètement caché jusqu'à présent. Disons tout de suite que leur origine dans les plantes n'est pas éclairé davantage. Généralement on incline à croire que les méthylpentoses ne sont pas des produits primaires de la synthèse biochimique des glucides, mais se forment seulement à partir des hexoses par réduction du groupe oxyméthyle terminal. Cette idée de réduction partielle se trouve exprimée déjà dans un mémoire d'Emil Fischer datant de 1891, où l'auteur envisage le glucose et le mannose comme générateurs possibles du rhamnose élaboré par la plante. Cette manière de voir semble être partagée par la plupart des biochimistes, témoin le récent travail de Curtius et Franzen (75) sur les principes contenus dans les plantes vertes, et où ils admettent au bout de la chaîne des hexoses les transformations successives suivantes :

$$\underset{OH}{\overset{|}{CH^2}}-\underset{OH}{\overset{|}{CH}}- \rightarrow CH^2{=}\underset{OH}{\overset{|}{C}}- \rightarrow CH^3-C(OH)(OH)- \rightarrow CH^3-CO \rightarrow CH^3-\underset{OH}{\overset{|}{CH}}-$$

Par sa simplicité, l'hypothèse de réduction est toute faite pour capter la faveur des biochimistes. Malheureusement, elle n'explique

les choses qu'autant que l'on reste dans le domaine des formules de structures, conçues dans le plan. Dès qu'on s'avance sur le terrain de la stéréochimie, on se heurte à de grosses difficultés. Si l'on admet, par exemple que le rhamnose naturel, le plus fréquent des méthylpentoses, doit son existence à la réduction biochimique de l'hexose correspondant, du mannose naturel, pourquoi appartient-il à la série gauche, tandis que son générateur, le mannose naturel, rentre dans la série droite? L'antipode optique du mannose naturel, le mannose gauche, n'a pas été trouvé dans la nature, et c'est pourtant, d'après la théorie de la réduction, le seul générateur possible du rhamnose naturel, à moins de supposer que, — simultanément avec la réduction — une transposition stéréochimique s'opère à chacun des 4 carbones asymétriques! Pourquoi l'isorhodéose n'est-il pas le plus commun des méthylpentoses, puisqu'on veut y voir le produit de réduction du glucose ordinaire, le plus banal des sucres? Pourquoi le rhodéose est-il relativement peu fréquent, puisqu'il doit dériver du galactose ordinaire, tandis que le fucose extraordinairement répandu, se montre dériver du galactose *l*, extrêmement rare dans le règne végétal? Et il serait facile de multiplier les exemples.

En face de toutes ces difficultés stéréochimiques, ne serait-il pas plus rationnel de chercher la source des méthylpentoses dans l'aldolisation d'aldéhydes méthylées, acétique ou peut-être lactique, avec les aldéhydes formique, glycolique et glycérique? De pareilles synthèses, effectuées *in vitro*, pourraient peut-être jeter quelque lumière sur la question obscure de l'origine des méthylpentoses.

Les difficultés que j'ai mentionnées ne sont pas seules dans le domaine de la biochimie. Elles ne sauraient abattre le zèle des chercheurs, il n'y a pas de doute, car nulle peine n'est assez grande, lorsqu'il s'agit de pénétrer les secrets de la Nature. Et l'on verra certainement surgir de nouveaux travaux en vue d'élucider ces questions intéressantes de la biochimie végétale.

Mesdames, Messieurs, me voilà à la lin de ma conférence, déjà par trop longue, je le vois bieu. Je n'ai plus qu'à vous remercier chaudement de m'avoir prêté une oreille si attentive et à exprimer mes sentiments de profonde reconnaissance à la Société chimique de France de m'avoir offert l'occasion de traiter devant vous un sujet qui m'est peut-être plus sympathique qu'un autre parce qu'il est lié à mes modestes recherches personnelles.

BIBLIOGRAPHIE

1. Rigaud, *Ann. Chem.*, t. **90**, p. 283.
2. Zwenger et Dronke, *Ann. Chem.*, *suppl.*, t. **1**, p. 266.
3. Hlasiwetz et Pfaundler, *Ann. Chem.*, t. **127**, p. 362.
4. Gellatly, *Edinburg New Philosophical Journal*, t. **7**, p. 262.
5. Schutzenberger, *Ann. Chim. Phys.* (4), t. **15**, p. 118.

6. BERTÈCHE, voir le mémoire de SCHUTZENBERGER, *Bull. Soc. chim.* (2), 1868, t. **10**, p. 179.
7. STEIN, *J. pr. Chem.*, t. **85**, p. 351.
8. LIEBERMANN et HÖRMANN, *Ann. Chem.*, t. **196**, p. 299.
9. WILL, *D. ch. G.*, 1885, t. **18**, p. 131 et t. **20**, p. 1186.
10. SCHMID, *D. ch. G.*, 1886, t. **19**, p. 1734.
11. RAÝMAN, *Chem. Listy*, 1887, t. **11**, p. 161 et 220; *Bull. Soc. chim.* (2), t. **47**, p. 668; RAÝMAN et KRUIS, *Chem. Listy*, 1888, t. **12**, p. 7; *Bull. Soc. chim* (2), t. **48**, p. 632.
12. KILIANI, *D. ch. G.*, t. **19**, p. 3029, et t. **20**, p. 282.
13. RAÝMAN, *Chem. Listy*, 1889, t. **13**, p. 1; *D. ch. G.*, 1888, t. **21**, p. 2046.
14. WILL, *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 1186.
15. HERZIG, *Monats*, 1887, t. **8**, p. 227.
16. MAQUENNE, *Bull. Soc. chim.*, 1889 (3), t. **2**, p. 785.
17. HIRST et MACBETH, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 22.
18. MAQUENNE, *Bull. Soc. chim.*, 1889 (3), t. **2**, p. 642.
19. BIELER et TOLLENS, *Ann. Chem.*, 1890, t. **258**, p. 110; *D. ch. G.* 1889, t. **22**, p. 3062.
20. STENHOUSE, *Ann. Chem.*, 1850, t. **74**, p. 284.
21. GÜNTHER et TOLLENS, *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 1751 et 2585; *Ann. Chem.*, 1892, t. **271**, p. 86.
22. FISCHER et LIEBERMANN, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2415.
23. HLASIWETZ, *Ann. Chem.*, 1859, t. **111**, p. 182.
24. LIEBERMANN et GIESEL, *D. ch. G.*, 1883, t. **16**, p. 926.
25. OUDEMANS, *Rec. tr. Pays-Bas*, 1883, t. **2**, p. 160.
26. Voir 22.
27. WEGSCHEIDER et ZEISEL, *Monats.*, 1895, t, **16**, p. 310.
28. VOTOČEK, *Vèstník Spol. Nauk*, année 1897, n° 18; *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1195. — VOTOČEK, *Vèstník Spol. Nauk*, année 1897, n° 60; *Chem. Centr.*, 1899, t. **70**, I, p. 642.
29. VOTOČEK, *Vèstník. Spol. Nauk*, année 1898, n° 8; *Chem. Centr.* 1890, t. **71**, I, p. 816.
30. VOTOČEK, *Vèstník Spol. Nauk*, années 1898, n° 8; 1899, n° 17; 1900, n° 21.
31. VOTOČEK et VONDRÁČEK, *Rozpravy České Akademie*, année 1902, t. **11**, n° 11.
32. VOTOČEK et VONDRÁČEK, *Rozpravy České Akademie*, année 1905, t. **14**, n° 30; *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 4615. — VOTOČEK et VALENTIN, *Archiv za Hemiju i Farmaciju*, 1927, t. **1**, n° 1 (Zagreb, Yougoslavie).
33. VOTOČEK et KASTNER, *Vèstník Spol. Nauk*, année 1905, n° 24; *Rozpravy České Akademie*, année 1906, t. **15**, n° 34.
34. VOTOČEK, *Vèstník Spol. Nauk*, année 1898, n° 8; SCHULZ, *ib.*, année 1900, n° 11; VOTOČEK et VONDRÁČEK, *Rozpravy České Akademie*, année 1902, n° 11.
35. VOTOČEK et VONDRÁČEK, *Rozpravy České Akademie*, année 1902, t. **11**, n° 11; *ib.* année 1905, t. **14**, n° 30.
36. VOTOČEK, *Vèstník Spol. Nauk*, année 1899, n° 17, *ib.* année 1900, n° 21, *ib.*. année 1902, n° 21.

37. Votoček, *Vèstník Spol. Nauk*, année 1902, n° 21 ; Votoček et Potměšil, *Rozpravy České Akademie*, année 1908, t. **17**, n° 21.
38. Taverne, *Rec. tr. Pays-Bas*, t. **13**, p. 187.
39. Votoček, *Rozpravy České Akademie*, année 1904, t. **13**, n° 28; *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 3859.
40. Votoček, *Rozpravy České Akademie*, année 1910, t. **19**, n° 43; *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 360.
41. Fischer et Herborn, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 1961.
42. Votoček et Krauz, *Rozpravy České Akademie*, année 1911, t. **20**, n° 6; *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 362.
43. Votoček et Červený, *Chem. Listy*, 1915, t. **39**, p. 121; *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 658.
44. Votoček et Valentin, *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 62; *Chem. Listy*, 1927, t. **51**, p. 7.
45. Windaus et Schwarte, *Nachr. K. Ges. Wiss. Gœttingue*, année 1926, p. 1.
46. Cloetta, *Chem. Centr.*, 1921, t. **1**, p. 451.
47. Bergmann et Schotte. *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 440.
48. Fischer et Morrell, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 382.
49 Kiliani, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p. 83 et 2822.
50. Votoček et Beneš, *Rozpravy České Akademie*, année 1927. t. **35**, n° 30.
51. Votoček, *Rozpravy České Akademie*, 1907, t. **16**, n° 29; *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 469.
52. Bertrand, *Ann. Chim. Phys.*, année 1904.
53. Votoček et Bulíř, *Rozpravy České Akademie*, année 1905, t. **14**, n° 33; *Chem. Centr.*, 1906, t. **1**, p. 1818.
54. Votoček, *Rozpravy České Akademie*, année 1911, t. **20**, n° 9; *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 819.
55. Votoček et Krauz, *Rozpravy České Akademie*, année 1911, t. **20**, n° 35; *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 3287.
56. Fischer et Zach, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 3761.
57. Hudson, *Am. Soc.*, 1910, t. **32**, p. 345.
58. Clark, *Journ. biol. Chem.*, 1922. t. **54**, p. 65.
59. Observations inédites de Votoček et Valentin.
60. Votoček, *Chemie organickd (Traité de Chimie organique)*, vol. I. Prague 1927.
61. Lobry de Bruyn et van Ekenstein, *Recueil tr. Pays-Bas*, 1897, t. **16**, p. 274; 1899, t. **18**, p. 72.
62. Votoček et Beneš, *Rozpravy České Akademie*, année 1927, t. **35**, n° 30.
63. Votoček et Rác, *Chem. Listy*, 1927, t. **51**, p. 231.
64. Votoček, observation inédite.
65. Hudson, monographie intitulée : *Relations between rotatory power and structure in the sugar group*, Washington, 1927.
66. Levene et Hudson, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1916, t. **39**, p. 462.
67. Weerman, *Thèse de doctorat*, publiée par A. H. Kruyt, Amsterdam, 1916.

68. Van Marle, *Rec. tr. Pays-Bas*, 1920, t. **39**, p. 549.
69. Van Wijk, *Rec. tr. Pays-Bas*, 1921, t. **40**, p. 221.
70. Bertrand, *Ann. Chim. Phys.*, année 1904.
71. Braun, *D. ch. G.*, 1917, t. **50**, p. 42; Votoček, *D. ch. G.*, 1917, t. **50**, p. 41.
72. Votoček, observations inédites.
73. Levene, *Journ. biol. Chem.*, 1915, t. **23**, p. 146; Levene et Meyer, *ibid.*, 1916, t. **26**, p. 355.
74. Fischer et Morrell, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 383
75. Curtius et Franzen, *Ann. Chem.*, 1912, t. **390**, p. 112.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 NOVEMBRE 1927.

Présidence de M. DELANGE, *vice-président.*

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. M. SCHŒN, 4, rue Armand-Moisant, à Paris, présenté par MM. FERNBACH et FOURNEAU.

M. CORDEBARD, chef des travaux à la Faculté de Pharmacie, 13, place Carnot, à Nancy, présenté par MM. FAVREL et PASTUREAU.

M. F. E. C. SCHEFFER, professeur à l'Université technique de Delft, 91, Willemstrasse, àLa Haye, présenté par MM. G. URBAIN et G. MÉKER.

M. Siao Siah SAM, de Tsao-Yang (Chine), ingénieur-chimiste, licencié ès sciences, 52, rue Victor-Hugo, à Lyon, présenté par MM. A. SEYEWETZ et E. FOURNEAU.

M. Tenney S. DAVIS, Ph. D., professeur assistant de chimie organique à l'Institut de technologie du Massachusetts, à Cambridge, Mass., U. S. A., présenté par MM. E. FOURNEAU et R. MARQUIS.

M. MILITINO DE ROSA, professeur à l'Ecole de Pharmacie de Leopoldina, Etat de Minas-Geraes (Brésil), présenté par MM. E. FOURNEAU et R. MARQUIS.

M. ANTONOFF, 11 *bis*, avenue de Verdun, à Croissy-sur-Seine, présenté par MM. G. URBAIN et R. MARQUIS.

M. le professeur Alfred STOCK, directeur de l'Institut chimique à l'Ecole supérieure technique de Carlsruhe, 9, Englerstrasse, à Carlsruhe, présenté par MM. Ch. MOUREU et G. URBAIN.

M. le professeur RACOUSINE, Spiridonowska, Granatni pereoulok, 12, à Moscou, présenté par MM. ZELINSKY et E. FOURNEAU.

MM. A. PÉTROFF et N. ORLOFF, chimistes à l'Institut chimique de l'Académie des Sciences, Wasielewsky Ostrow, 8 Line N. 17, à Léningrad, présentés par MM. IPATIEW et MATIGNON.

M. Arpiar PILOÏAN, préparateur au Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences d'Erivan (Arménie), U. R. S. S., présenté par MM. E. FOURNEAU et R. MARQUIS.

M. le professeur WILSTAETTER, présenté par M. Ch. MOUREU et G. URBAIN.

Mlle Denise PRADIER, ingénieur-chimiste de l'Ecole de chimie industrielle de Lyon, 46, boulevard Pasteur, à Paris (15e); M. Léon ENDERLIN, laboratoire de Chimie organique du Collège de France; M. Henri KORNMANN, ingénieur E. P. C. I., 15, rue de l'Asenal, à Paris (4e); M. Joseph ROBIN, licencié ès sciences, 23, rue de Seine, Paris (6e); M. Nicolas DRISCH, ingénieur I. C. N., 12, rue du Helder, Paris (9e); M. LAPLAGNE, ingénieur E. P. C. I., 18, rue du Chevalier-de-la-Barre, Paris (18e); M. Henri DUNOYER DE SEGONZAC, ingénieur-chimiste, 94, boulevard de la Tour-Maubourg, Paris (7e);

présentés par MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE.

M. LE DIRECTEUR de la Société anonyme Organico, 8, rue Jules-Gautier, à Nanterre (Seine), présenté par MM. A. MEYER et H. JOLIET.

M. Bulekiki MAAUYAMA, Institute of Chemical and Physical research, Komagone, Hongoku, Tokyo (Japon), présenté par MM. G. BERTRAND et E. FOURNEAU.

Mlle Jeanne LELIÈVRE, licenciée ès sciences, ingénieur-chimiste I. C. P., 51, rue Trudaine, Paris : M. G. DILLEMANN, ingénieur-chimiste E. C. B., 48, boulevard du Port-Royal, Paris (5e) ;

présentés par MM. P. FREUNDLER et A. AUBRY.

M. Maurice BRUN, 6, rue Porte-Neuve, à Grasse (A.-M.), présenté par MM. L. S. GLICHITCH et R. NAVES.

M. Mario BETTI, professeur de chimie à l'Université royale et directeur de l'Institut chimique de Bolagne (Italie), présenté par MM. CH. MOUREU et E. FOURNEAU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Précis d'analyse chimique, de MM. Boll et J. Leroide (*éditeur :* Dunod) ;

Cours de Chimie, de M. Boll (*éditeur :* Dunod).

Colloids, de R. Kruyt, traduction anglaise de van Klooster (*éditeur :* Chapman et Hall, Londres).

Contribution à l'étude analytique de l'acide azoteux, par V. Dubsky et A. Okac.

Traité de la teinture moderne, de H. Spétebroot (*éditeur :* Dunod).

La fabrication des savons industriels, de R. Ehrsam (*éditeur :* Dunod).

Le Goudron et ses dérivés, de G. Malatesta, traduction de J. Lévy (*éditeur :* Dunod).

Les Parfums, de Paul Jeancard (*éditeur :* J.-B. Baillière et fils).

Kolloidchemie der Stärke, de M. Samec (*éditeur :* Théodore Steinkopff, Leipzig).

Physikalisch Chemische, grundlagen der chemischen technologie, de G. M. Schwab (*éditeur :* Otto Spanner, Leipzig).

Chimica tossicologica, de E. Manieli (*éditeur :* Unions tipografico, Turin).

Schiess- und sprengstoffe, de Ph. Naoum (*éditeur :* Th. Steinkopff, Leipzig).

Chimie et alchimie, de Jollivet-Castelot (*éditeur :* E. Noury).

As constantes de velocidade de reacções, de A. A. da Silva Barreito.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 472, par M. G. SUPRIN, le 29 juillet 1927 ; n° 473, par M. MARSCHALK, le 29 juillet 1927 ; n° 474, par M. ROSSET-GARESSUS, le 3 août 1927 ; n° 475, par M. G. SUPRIN, le 12 août 1927 ; n° 476, par M. E. ANDRÉ, le 17 août 1927 ; n° 477, par M. M. DOLL, le 17 septembre 1927 ; n° 478, par MM. H. BANOS et L. FOURNIER, le 13 octobre 1927 ; n° 479, par M. SABETAY, le 28 octobre 1927 ; n° 480, par M. L. BERT, le 6 octobre 1927.

M. le Président informe la Société de la nomination au grade

de chevalier de la Légion d'honneur, au titre militaire, de notre collègue, M. Brenans, à qui il adresse les félicitations de la Société.

M. le Président donne lecture des deux télégrammes suivants, reçus par la Société :

« Meilleurs souhaits à la Société au jour de célébration du Centenaire du grand chimiste Marcelin Berthelot. Membres : Korschun, Roll, Brodsky ».

« La Société des Sciences physico-chimiques de Kharkoff se joint à l'hommage rendu au célèbre savant français Berthelot, dont l'œuvre scientifique sera toujours un exemple pour les savants de toutes les nations. Le jour de la commémoration du centenaire de la naissance du chimiste éminent, les chimistes de Kharkoff ne font qu'une partie de la grande famille universelle des savants animée d'admiration et de respect pour les services rendus à l'humanité par Berthelot. Président : K. Krassousky, professeur. »

M. le Président remercie nos amis russes de leurs bons souhaits.

M. le Président fait part à la Société du décès de MM. Eugène Asselin, Gustave Blanc, Jean-Louis Destrens, Maurice Prud'homme.

Il prend la parole dans les termes suivants :

Messieurs,

Beaucoup d'entre vous savent déjà quelle perte éprouve la Société Chimique en la personne d'un de ses membres les plus distingués. Né à Paris le 6 septembre 1872, Gustave Blanc vient de mourir à 55 ans. Il faisait partie de notre Société depuis plus de 30 années.

Chimiste extrêmement ingénieux et original, d'un esprit sagace et d'une exceptionnelle documentation, son enthousiasme et son ardeur pour les recherches de chimie organique, lui avaient acquis l'affection et l'estime des meilleurs maîtres.

Il fut le disciple de Bürcker, de Schützenberger et de Friedel, puis il devint l'un des collaborateurs les plus appréciés du professeur Haller. Avec le professeur Louis Bouveault dont il était devenu l'ami, il créa l'une des plus belles réactions découvertes dans ces dernières années.

Enfin, les travaux en commun qu'il poursuivit avec M. le professeur Biaise, furent réalisés dans l'atmosphère d'une amitié très étroite.

Chacun de ceux qui l'ont connu se rappellent avec une affectueuse émotion sa haute silhouette si caractérisée, ils se souviennent aussi des discussions scientifiques si alertes dans lesquelles il manifestait son esprit combatif et indépendaut, et une conviction qu'il savait si bien rendre persuasive.

G. Blanc lit ses études à l'Ecole de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris, de 1890 à 1893. Nommé en 1896, préparateur du cours de chimie organique à la Faculté des Sciences, il

conserva ce poste pendant 10 ans. Il obtint le grade de docteur ès sciences en 1899; l'Académie des Sciences lui avait déjà, à cette époque, attribué le prix Cahours, en 1900 la Société Chimique lui décerna le prix Leblanc et 9 ans plus tard, il devint de nouveau lauréat de l'Institut avec le prix Jecker. A partir de 1906, il dirigea le Laboratoire de la Section technique de l'Intendance militaire aux Invalides.

Après la guerre, il jugea opportun, pour sa santé, de faire un séjour dans le Midi, et sa présence à Grasse favorisa sa collaboration avec la maison Lautier, qui lui confia durant ces dernières années, la direction scientifique de ses laboratoires.

Le premier travail personnel de chimie organique de Gustave Blanc date de 1896, il avait été exécuté au laboratoire du Val-de-Grâce, et avait pour objet l'action du chlorure d'aluminium sur l'anhydride camphorique, il constitua le début d'une longue série de recherches que l'auteur poursuivit sans arrêt.

Pendant 15 ans, Gustave Blanc a publié en effet, tant dans les *Comptes Rendus* de l'Académie des Sciences que dans notre *Bulletin*, soit seul, soit en collaboration avec les maîtres cités déjà, soit enfin avec des élèves, de nombreux et importants mémoires.

A côté de l'acide camphorique, des composés comme les acides isolauronique, α-campholytique, β-campholytique, les dérivés campholéniques, la camphénylone, le camphre lui-même, firent l'objet de travaux inspirés par des préoccupations purement scientifiques, telles que notamment, l'établissement ou le redressement de formules de constitution.

Par la suite, ses recherches se sont étendues aux composés terpéniques en général, puis à de nombreux corps de la série grasse et de la série hydroaromatique.

Au début de 1903, réduisant par le sodium et l'alcool absolu l'éther β-campholytique afin de tenter de le transformer en éther de l'acide saturé correspondant, Gustave Blanc obtint un alcool, réaction parfaitement inattendue, qui fut tout d'abord attribuée au caractère très particulier de l'acide β-campholytique. Il vérifia que cette même transformation s'effectuait aussi avec un éther d'acide saturé à fonction simple, comme le caprylate d'éthyle ou éther de l'acide octylique normal. Blanc confia aussitôt d'aussi curieux résultats au professeur Bouveault; ainsi commença une collaboration qui s'est poursuivie pendant plus de 2 ans et qui aboutit à la belle méthode de réduction des éthers-sels qui porte le nom de ces deux savants. Méthode féconde s'il en fut et que les auteurs appliquèrent aux acides à fonction simple et à fonctions complexes. Cette réaction a permis de préparer industriellement de très nombreux alcools, peu accessibles avant son apparition, et surtout l'alcool phényléthylique, ce constituant si important de l'odeur de rose.

Après 1901, G. Blanc étudia certains acides bibasiques à chaîne normale, il établit les conditions de leur transformation en cétones cycliques tout en continuant des recherches sur les corps de la série du camphre.

Durant son séjour au laboratoire des Invalides, tandis que, d'une part, il instituait des méthodes d'investigation permettant de déceler les fraudes d'un certain nombre de substances alimentaires, il généralisait d'autre part, une réaction esquissée par Grassi et Maselli et faisait breveter un mode de préparation de dérivés chloro-benzyliques qui consiste dans l'action du formol et de l'acide chlorhydrique sur les carbures aromatiques en présence de chlorure de zinc.

Grâce à ce procédé, on a pu pendant la guerre, préparer pour l'aviation une certaine quantité d'alcool benzylique au moyen du benzène, et le procédé Blanc a permis ainsi, d'attribuer à la fabrication des explosifs la quantité de toluène correspondante.

Gustave Blanc perfectionna son travail sur le chlorure de benzyle et ses homologues par un mode de transformation très original du groupement CH^2Cl en CHO par action des bichromates alcalins neutralisés avec du carbonate de soude. Cette réaction qui fit l'objet d'un brevet donne, avec un rendement de 90 0/0, de l'aldéhyde benzoïque, mélangé seulement de petites quantités d'alcool benzylique.

Enfin, Gustave Blanc compléta la série de ces réactions par un troisième brevet sur l'oxydation directe de l'aldéhyde benzoïque qu'il transformait en benzoate de soude par action du carbonate de soude sec mélangé avec des catalyseurs appropriés.

Une notice biographique sur Gustave Blanc sera publiée dans le *Bulletin*, elle complètera le court exposé qui précède, aidera à se rappeler nettement sa personnalité très accusée et permettra de concevoir toute l'étendue d'une œuvre aussi originale et qui relève si magistralement des deux domaines scientifique et industriel.

Que Mme Blanc et ses enfants veuillent bien croire que les membres de la Société chimique participent très sincèrement à leur peine; nous sentons tous profondément combien est exceptionnel le deuil si prématuré qui les afflige.

Chlorures et chlorosels de Rhodium.

M. Delépine expose à la Société qu'ayant publié au *Bulletin de la Société Chimique de Belgique* [1927, t. **36**, p. 109-118], un mémoire sur les chlorures et chlorosels de rhodium, qui ne sera pas imprimé dans le *Bulletin de la Soc. chim. de France*, il désire le signaler à ses collègues. Il le désire d'autant plus que, bien que ce mémoire comporte des résultats nouveaux, il a été analysé dans les *Chemical Abstracts* [1927, t. **21**, p. 2441] d'une façon véritablement trop sommaire en ces termes : « Review and discussion of the work of D. (Delépine) and others on the complex aquo and ammono chlorides of Rh. »

En réalité, M. Delépine n'a d'abord pas décrit de complexes ammoniés; il s'est efforcé de mettre en relief les analogies surprenantes des combinaisons correspondantes de rhodium et d'iridium. A cet effet, il a passé en revue, ce qui est bien exact, les données relatives aux chlorosels de potassium et d'ammonium;

mais il a fait des expériences personnelles prouvant définitivement qu'il y a deux séries :

Octaèdres. — Aquopentachlorures........ Rh ou $Ir(H^2O)Cl^5M^2$
Aiguilles. — Hexachlorures (monohydratés). Rh ou $IrCl^6M^3 + H^2O$

dont il a précisé les ressemblances et les états d'hydratation; tout cela n'était pas évident, à beaucoup près, dans les travaux de ses devanciers.

En plus, il a décrit de nouvelles expériences sur le chlorure de rhodium, qui rappellent celles qu'il avait faites sur le chlorure d'iridium (solubilité dans l'eau, si le corps a été préparé par voie humide et desséché ultérieurement au-dessous d'une certaine température).

Enfin, il a décrit des combinaisons non préparées jusqu'à ce jour :

Le rhodohexachlorure de lithium $RhCl^6Li^3$, $12H^2O$, cristallisant en gros rhomboèdres ronge très foncé, ayant l'état d'hydratation du sel d'iridium et celle des rhodo et iridosels de sodium; de même que le sel irideux forme des sels mixtes sodolithiques en aiguilles, de même le sel rhodeux $RhCl^6Na^{1.5}Li^{1.5} + 12H^2O$ forme des aiguilles brillantes rouge foncé.

Le rhodoaquopentachlorure $Rh(H^2O)Cl^5Rb^2$ et le rhodohexachlorure de rubidium $RhCl^6Rb^3 + H^2O$. Ces rhodosels de rubidium reproduisent les caractères des iridosels : courts octaèdres pour le sel aquo, aiguilles pour l'hexachlorure.

Le rhodoaquopentachlorure de cœsium $Rh(H^2O)Cl^5Cs$; chose remarquable, ce sel, comme dans la série iridiée, n'est plus en octaèdres, mais en aiguilles grêles.

Le rhodo-hydroxo-pentachlorure d'argent $Rh(OH)Cl^5Ag^3$ qui se forme exactement dans les mêmes conditions que l'irido-hydroxo-pentachlorure à partir des aquosels, par suite de l'ionisation de l'eau, dont un hydrogène devient remplaçable par l'argent.

Les sels aqno subissent très difficilement la déshydratation, alors que l'eau des sels du type $RhCl^6M^3$ part aisément.

Bref, toutes les analogies qu'on pourrait imaginer se reproduisent fidèlement. M. Delépine montrera, par la suite, qu'elles se poursuivent dans bien d'autres combinaisons.

Sur les chlorosels du ruthénium (*réponse à M. J. Lewis Howe*).

M. R. Charonnat expose ce qui suit :

Deux chlororuthénites de potassium ont été décrits, l'un brun, par Claus, en 1884, que M. Lewis Howe a formulé $RuCl^5K^2, H^2O$ et présenté comme chlororuthénite hydraté, l'autre rouge, obtenu par M. Lewis Howe, en 1901, et présenté comme aquochlorruthénate $RuCl^5(H^2O)K^2$, Il y avait là une isomérie échappant à la systématique des complexes de Werner.

M. Charonnat a montré (*C. R.*, t. **180**, p. 1271; 1925) que cette isomérie n'existait pas, les deux corps ayant des formules diffé-

rentes : le véritable aquochlororuthénite $\left[\overset{III}{Ru}\begin{matrix}OH^2\\Cl^5\end{matrix}\right]K^2$ est l'ancien aquochlorruthénate; l'ancien chlorruthénite hydraté est un hydroxypentachlororuthénate $\left[\overset{IV}{Ru}\begin{matrix}OH\\Cl^5\end{matrix}\right]K^2$.

M. Lewis Howe, qui a toujours protesté, avec M. S. C. Briggs, contre cette conclusion, vient de se rallier aux vues de M. Charonnat (*J. Am. chem. Soc.*, t. **49**, p. 2381 ; 1927), mais il tient celles-ci pour une simple suggestion, dont la démonstration restait à faire. M. Charonnat a exposé explicitement, en 1925, des faits qui rendent la conclusion définitive : transformation du sel rouge par le chlore en hexachlororuthénate noir $\left[\overset{IV}{Ru}Cl^6\right]K^2$, hydrolyse de celui-ci conduisant au sel brun $\left[\overset{IV}{Ru}\begin{matrix}OH\\Cl^5\end{matrix}\right]K^2$, non transformation de ce dernier par le chlore, mais transformation du sel brun en sel rouge sous l'action prolongée des réducteurs; en présence d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique le sel rouge ne libère pas immédiatement d'iode, tandis que le sel brun en libère immédiatement un atome; M. Charonnat n'a pas donné d'analyses des sels, parce que celles-ci ne permettent pas de différencier les deux formules attribuées au sel brun $\left[Ru\begin{matrix}OH\\Cl^5\end{matrix}\right]K^2$ ou $\left[Ru\begin{matrix}OH^2\\Cl^5\end{matrix}\right]K^2$.

M. Lewis Howe a donné dans le même mémoire la liste des types de chlorosels de ruthénium actuellement connus : 1) $\left[\overset{VI}{Ru}\begin{matrix}O^2\\Cl^4\end{matrix}\right]M^2$,

2) $\left[\overset{IV}{Ru}\ Cl^6\right]M^2$, 3) $\left[\overset{IV}{Ru}\ Cl^6\right]M^2, H^2O$, 4) $\left[\overset{IV}{Ru}\begin{matrix}OH\\Cl^5\end{matrix}\right]M^2$,

5) $\left[\overset{III}{Ru}\begin{matrix}OH^2\\Cl^5\end{matrix}\right]K^2$, 6) $RuCl^5K^2$.

M. Charonnat s'étonne de ne pas y trouver les hexachlororuthénites qu'il a décrits en 1925 (*C. R.*, t. **181**, p. 866), dont la grande ressemblance avec les hexachlororhodites et hexachloroiridites, permet d'affirmer l'hexacoordination, plusieurs fois contestée, du ruthénium trivalent. Le type $\left[\overset{III}{Ru}\begin{matrix}(OH^2)^2\\Cl^4\end{matrix}\right]H$ a été décrit en même temps. La liste doit comprendre aussi les sels de Gutbier (*Ber.*, t. **56**, p. 1008; 1923) $RuCl^7(RNH^3)^4$ (RNH^2 étant une amine).

M. Charonnat y ajoute maintenant un nouveau type : l'hydroxypentachlororuthénite d'argent $\left[\overset{III}{Ru}\begin{matrix}OH\\Cl^5\end{matrix}\right]Ag^3$, sel très instable, obtenu par double décomposition entre $\left[\overset{III}{Ru}\begin{matrix}OH^2\\Cl^5\end{matrix}\right]K^2$ et NO^3Ag.

SÉANCE DU VENDREDI 9 DÉCEMBRE 1927.

Présidence de M. G. URBAIN, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. SCHŒN, CORDEBARD, F. E. C. SCHEFFER, Siao Siah SAM, Tenney S. DAVIS, MILITINO DE ROSA, ANTONOFF, Alfred STOCK, RACOUSINE, A. PÉTROFF, N. ORLOFF, Arpiar PILOIAN, WILSTAETTER, Léon ENDERLIN, Henri KORNMANN, Joseph ROBIN, Nicolas DRISCH, LAPLAGNE, Henri DUNOYER DE SEGONZAC, Snlekiki MARUYAMA, Maurice BRUN, Mario BETTI, M[lles] Denise PRADIER, Jeanne LELIÈVRE, M. le DIRECTEUR de la Société Organico.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Louis BENDA, D[r] phil., D[r] méd., directeur de la section des sciences pharmaceutiques de l'I. G. Farbenindustrie A. G., à Mainkur, près Francfort-sur-le-Mein;

M. le Geheimrat D[r] Arthur von WEINBERG, vice-président de l'I. G. Farbenindustrie A. G., Forsthausstrasse, 148, à Francfort-sur-le-Mein ;

M. le Geheimrat prof. D[r] WIELAND, directeur des laboratoires chimiques de l'Etat, Arcistrasse, 1, à Munich ;

présentés par MM. G. URBAIN et E. FOURNEAU.

M. l'abbé BLANCHARD, professeur à la Faculté catholique d'Angers, 2, rue Volney, à Angers, présenté par MM. R. LESPIEAU et Ch. PRÉVOST.

M. G. de NAZELLE, présenté par MM. A. TRAVERS et MALAPRADE.

M. Sébastien SABETAY, D[r] ès sciences, 81, rue Vercingétorix, à Paris, 14[e], présenté par MM. E. FOURNEAU et L. PALFRAY.

M. Victor Constant SASSU, licencié ès sciences, 1 *bis*, rue Lacépède, Paris, 5[e], présenté par MM. L. PALFRAY et SANDULESCO.

M. le professeur D[r] K. FREUDENBERG, directeur du laboratoire de chimie de l'Université de Heidelberg,

M. le professeur D[r] STAUDINGER, directeur du laboratoire de chimie de Frisbourg-en-Brisgau,

M. le professeur Georges Renato LEVI, de l'Université de Milan, 50, via C. Saldini, à Milan,

présentés par MM. G. URBAIN et E. FOURNEAU.

M. Antonio MUNOZ-GARCIA, 53, rue Campamento à Séville. Espagne, présenté par MM. MOTA Y SALADO et FOURNEAU.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Photochimie, de A. BERTHOUD (*Editeur :* G. DOIN et C[ie]).

Lehrbuch der physikalischen Chemie, t. 1, de Karl JELLINEK (*Editeur :* Ferdinand ENKE, Stuttgart).

Une notice sur Berthelot, éditée par l'Académie Russe.

M. le président informe la Société de la mort de notre collègue Otto BILLETER, professeur à l'Université de Neuchâtel (Suisse).

Détermination des structures cristallines par spectrographie aux rayons X.

M. MAUGUIN fait l'exposé de cette question dans une Conférence extrêmement intéressante.

La transposition allylique et le mécanisme de l'éthérification.

M. PRÉVOST, après avoir très brièvement rappelé l'essentiel de la théorie électronique de la valence et de la théorie de la polarité de la double liaison expose ce qui suit :

La forme ionisée de la double liaison :

$$R_1R_2\overset{+}{C}-\overset{-}{C}R_3R_4$$

est un ion bipolaire de charge totale nulle.

L'ionisation de la substitution X supposée négative dans les composés allyliques :

(I) $$R_1R_2CX-CH=CR_3R_4$$

entraîne celle de la double liaison voisine par influence, de sorte que l'on a :

$$R_1R_2CX-CH=CR_3R_4$$
$$\rightarrow R_1R_2\underset{+}{C}-CH=CR_3R_4 \quad + X$$
$$\rightarrow R_1R_2\underset{+}{C}-\underset{-}{C}H-\underset{+}{C}R_3R_4 \quad + X^-$$

L'ion :

(III) $$R_1R_2\underset{+}{C}-\underset{-}{C}H-\underset{+}{C}R_3R_4$$

est un ion tripolaire de charge totale + 1.

C'est aussi celui qui provient de l'activation de :

(II) $$R_1R_2C=CH-CYR_3R_4$$

X et Y étant tous deux négatifs, identiques ou différents.

La présence d'un ion tripolaire commun implique en particulier l'existence possible de deux dérivés isomériques de formes I et II. et le passage réversible ou non de l'un à l'autre au moment de l'activation de la molécule, c'est-à-dire, suivant le cas : pseudomérie, tautomérie, desmotropie.

Réciproquement le fait que deux isomères I et II aient un ion commun implique que cet ion soit multipolaire, les valences positives excédant les valences négatives d'une unité (ou réciproquement s'il s'agit d'un ion négatif). En effet, si l'ion commun était unipolaire, les deux isomères seraient identiques.

Le fait que deux isomères possèdent un ion multipolaire commun a été désigné sous le nom de synionie. La synionie allylique désigne le cas plus particulier des dérivés allyliques I et II.

Toutes ses conséquences ont été vérifiées expérimentalement sur de nombreux exemples, et en particulier sur les dérivés de l'alcool crotylique, et de ses homologues.

Ces conséquences, prévisibles, sont les suivantes :

1° Il n'y a jamais transposition lorsque l'ion tripolaire III n'est pas libéré momentanément dans une réaction ;

2° Il y a toujours transposition sur l'une des formes au moins lorsque cet ion est libéré.

Cette transposition est : ou partielle sur les deux formes I et II : ou totale sur l'une d'elles et nulle sur l'autre. En tout cas le résultat est indépendant du point de départ (forme I ou forme II).

On peut induire que réciproquement toute réaction à la fois normale (sans transposition) sur les deux formes ne libère pas momentanément l'ion commun.

C'est le cas de l'éthérification ; celle-ci donne avec les alcools de la forme II les éthers de forme II et avec les alcools de la forme I les éthers de la forme I tout au moins dans le cas de l'acide acétique.

Contrairement à l'ancienne théorie, une telle réaction ne libère pas l'ion OH et ne peut s'écrire :

$$\text{(IV)} \qquad CH^3COO\text{-}H + R\text{-}OH \rightarrow CH^3CO^2R + H\text{-}OH$$

Il faut donc imaginer une réaction où la liaison R-O n'est pas rompue, ceci paraît devoir s'étendre aux autres alcools, le cycle suivant répond bien à ces conditions :

$$\text{(V)} \qquad CH^3C{=}O(\text{—}OH) + (R'O)\text{-}H \rightleftarrows CH^3C(\text{—}OH)(\text{—}OH)(\text{—}OR') \rightleftarrows CH^3C{=}O(\text{—}OR') + H\text{-}OH$$

et le fait que la saponification des éthers (I) et (II) est normale permet de la voir réversible.

Il rend infiniment mieux compte que l'ancienne équation des propriétés des alcools 1res, 2es et 3es dans l'éthérification, et des influences catalytiques des ions H et OH sur le phénomène,

De la manière dont se comporte l'acide trichloracétique dans l'éthérification, il faut en conclure qu'il éthérifie suivant l'équation IV, mais que ses éthers sont saponifiés suivant l'équation V.

Il a été également vérifié que les éthers obtenus par l'action du bromure de crotyle sur le trichloracétate de potassium sont les mêmes et dans la même proportion que ceux obtenus par éthérification directe de l'alcool crotylique ou de son isomère secondaire. Les résultats ne dépendent que des ions mis en présence.

Conclusions. — Ce travail a renforcé la légitimité et montré la fécondité de l'idée d'ion organique ; il a montré un exemple de l'application de la théorie de la synionie à l'étude des mécanismes de réaction, a apporté de nouveaux arguments en faveur d'une hypothèse déjà ancienne sur le mécanisme de l'éthérification.

Enfin l'observation de réactions secondaires est venue confirmer la théorie de Williamson sur la formation des éthers-oxydes en milieu acide fort.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 28 NOVEMBRE 1927.

Présidence de M. JOUNIAUX.

Sur les aminoxydes des alcaloïdes (IV); dérivés scopinium et pseudoscopine.

MM. Max et Michel POLONOVSKI, au cours de leurs recherches sur l'action de H^2O^2 sur les bases alcaloïdiques tertiaires, ont constaté que, dans le cas de la scopolamine, le N-oxyde de cet alcaloïde n'était pas le seul composé obtenu. Il se forme également, à côté d'une hydrolyse simple donnant naissance à de l'acide *l*-tropique et à du N-oxyde de scopoline, un dérivé nouveau ayant tous les caractères d'un sel quaternaire.

La base quaternaire, dénommée scopinium, de structure assez particulière, se décompose, en solution aqueuse, à l'ébullition, en NH^2CH^3 et en aldéhyde métaoxybenzoïque, ce qui prouve la configuration symétrique de cette base. Par réduction, la base scopinium conduit à une base tertiaire, isomère de la scopoline et de la scopine, base très stable, *la ψ-scopine*, dont les auteurs ont étudié de nombreux sels et de nombreux dérivés :

```
  ,CH——CH————CH²                       ,CH——CH————CH²
 / |    |  CH³  |                     / |    |       |
O  |    N<——O——CH     + H²  ——>      O  |   N-CH³  HOCH
 \ |    |  `OH  |                     \ |    |       |
  `CH——CH————CH²                       `CH——CH————CH
```

Base scopinium. Ψ-Scopine.

Ces recherches confirment la configuration adoptée par King, Gadamer et Hess pour la structure de la scopolamine.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 18 NOVEMBRE 1927.

Présidence de M. A. MOREL, *président*.

M. FLORENCE présente, au nom de M. FOURNEAU et au sien, les résultats obtenus au cours de recherches sur les uréides des acides valérianiques bromés :

1° Prenant le bromural pour type, ils ont comparé ce corps obtenu avec l'acide isovalérianique naturel à l'uréide obtenu par l'acide isovalérianique synthétique. Ce dernier a été préparé par la méthode de Grignard en carbonatant le bromure isobutylmagnésium. Le bromural est plus actif que le corps pur, ce qui prouve l'existence d'une impureté active qui doit être due à la présence d'acide méthylacétique.

2° L'uréide de l'acide β-bromoisovalérianique :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} \underset{Br}{C}-CH^2-CO-NH-CO-NH^2 \quad \text{n'est pas actif}$$

3° L'uréide de l'acide α.β dibromovalérianique :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} \underset{Br}{C}-CHBr-CO-NH-CO-NH^2 \quad \text{n'est pas actif}$$

4° L'uréide de l'acide α-bromovalérianique normal est inactif.

5° L'uréide de l'α-bromométhyléthylacétique est très actif, la ramification de la chaîne intervenant dans un sens nettement positif.

6° En effet, l'uréide de l'acide bromopivalique :

$$\begin{matrix} CH^2Br \searrow \\ CH^3 - \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} C-CO-NH-CO-NH^2$$

est très fortement hypnotique, malgré que le brome ne soit pas en α.

Mécanisme de la décomposition pyrogénée des alcoolates magnésiens de Grignard.

M. D. IVANOFF a cherché à préparer des éthers-oxydes à partir des alcoolates magnésiens en leur faisant subir une décomposition pyrogénée, d'après la réaction suivante :

$$\begin{matrix} R-O-MgX \\ R-O-Mg\,X \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R \searrow \\ R \nearrow \end{matrix} O + MgX^2 + MgO$$

Cette réaction s'effectue dans une petite mesure. Parmi les produits de la décomposition on trouve surtout l'hydrocarbure éthylénique correspondant, l'alcool correspondant, de l'eau, MgO et MgX^2.

Le mécanisme de la réaction peut être exprimé par le schéma suivant :

$$X(R{-}CH{=}CH^2)$$
$$\uparrow$$
$$R{-}CH{=}CH^2 + H^2O$$
$$\uparrow$$
$$R{-}CH^2{-}CH^2{-}OH + MgX^2$$
$$\uparrow$$
$$R{-}CH^2{-}CH^2{-}O{-}\boxed{MgX}$$
$$R{-}CH^2{-}C\!\begin{array}{l}H\\H\end{array} - \boxed{O{-}Mg}\ X$$
$$\downarrow$$
$$R{-}CH{=}CH^2 + MgO$$
$$\downarrow$$
$$X(R{-}CH{=}CH^2)$$

A partir de deux molécules de magnésien il se forme MgX^2 et MgO, puis un atome d'hydrogène d'une des molécules migre sur l'oxygène de l'autre et donne l'alcool, tandis que le radical alcoylidène se transpose en l'hydrocarbure non saturé Une partie de l'alcool de son côté se déshydrate sur la masse solide MgX^2,MgO et donne l'hydrocarbure non saturé et de l'eau. Une petite quantité de l'hydrocarbure éthylénique se polymérise en hydrocarbures non saturés liquides.

La décomposition se fait entre 260-350° pour les alcoolates magnésiens primaires et entre 170-215° pour les alcoolates secondaires. Cette réaction a été appliquée sur les alcoolates des dérivés halogénés suivants :

$$C^2H^5Br,\quad C^4H^9{-}Cl{-}n,\quad \begin{array}{l}CH^3\\CH^3\end{array}\!\!>CH{-}Cl,\quad C^6H^{11}Br \text{ et } C^6H^5{-}CH^2{-}Cl$$

Pour montrer l'exactitude du mécanisme de cette décomposition, à la température indiquée ci-dessus, l'auteur a fait passer sur la masse solide, résultant d'une opération (MgX^2,MgO) les éthers-oxydes correspondant aux alcoolates. Il n'y a eu aucune décomposition, tandis que les alcoolates dans les mêmes conditions se sont déshydratés. D'autres essais ont montré que, seulement l'*halogénure de magnésium est le catalyseur de déshydratation.*

Hydrocarbures α-diacétyléniques (α-diènes).

MM. V. Grignard et Tchéoufaki ont fait réagir les dérivés iodomagnésiens des carbures acétyléniques sur les dérivés 1-iodés de ces mêmes hydrocarbures et ont préparé ainsi le dipentine, le diheptine et le diphényl-diacétylène avec des rendements d'environ 60 0/0.

Dipentine : Eb. 88° sous 12 mm.; $d_{19} = 0{,}8695$; $n_D^{19} = 1{,}48791$.

Diheptine : Eb. 118-122° sous 4 mm.; $d_{16} = 0{,}8699$; $n_D^{16} = 1{,}48959$.

Diphényldiacétylène : aiguilles, F. 87° ; déjà décrit par Moureu.

L'hydratation du dipentine par les sels mercuriques ou par l'acide sulfurique en solution acétique (40 0/0) a donné, semble-t-il, la β-dicétone correspondante, décanedione-4.6, cristallisée en paillettes, F. 147°, caractérisée par son sel de cuivre et la coloration rouge du perchlorure de fer.

Le diheptine traité par le bichlorure de mercure paraît donner également la β-dicétone qui n'a encore été isolée que sous forme de sel de sodium.

A la température ordinaire, le diheptine fixe 4 atomes de Br (dans CS^2) et donne un tétrabromure cristallisé, F. 118°, qui paraît répondre à la formule : $C^5H^{11}CBr=CBr-CBr=CBr-C^5H^{11}$.

En opérant à −5° (dans CS^2), on fixe seulement Br^3. Mais quand on essaie d'isoler le corps formé, la distillation a lieu à 53° sous 6 mm.; on obtient le bromoheptine décrit par Grignard et Perrichon. Il se produit donc un dédoublement curieux.

Au cours de la préparation du diphényldiacétylène, les auteurs ont isolé également un diiodure de diphényldiacétylène, liquide : Eb. 103° sous 5 mm.; $d_{15}^{4} = 1,6865$.

MM. Grignard et Dœuvre ont fait agir le trioxyméthylène sur le bromure de méthyheptényImagnésium et ont obtenu $CH^3-C(CH^3)=CH-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CH^2OH$, $Eb_{16} = 102\text{-}103°$ corr., $D_4^{15} = 0,859$. Cet alcoo a été transformé par PBr^3 en éther bromhydrique correspondant, $Eb_{18} = 99\text{-}100°$ corr., $D_4^{15} = 1,123$. Le magnésien de ce dérivé bromé traité par le trioxyméthylène a donné le rhodinol racémique, $Eb_{18} = 118\text{-}119°$ corr., $D_4^{16} = 0,861$; $n_{16}^{D} = 1,4568$; allophanate P. F. 105–106° corr.

Le corps obtenu est un mélange de citronuellol (28 0/0) et de rhodinol (72 0/0) comme l'a montré une étude par l'ozone.

Il a été isolé, en même temps, $CH^3-C(CH^3)=CH-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CH^3$, $Eb_{760} = 142°$, provenant du magnésien n'ayant pas réagi sur le trioxyméthylène.

Les auteurs ont préparé, en outre, par la méthode de Darzens, l'éther glycidique de la méthylhepténone naturelle (échantillon obligeamment offert par les établissements Chiris, de Grasse), $Eb_{18} = 143\text{-}145°$ corr. et l'aldéhyde $CH^3-C(CH^3)=CH-CH^2-CH^2-CH(CH^3)-CHO$, $Eb_{19} = 80°$.

Cet aldéhyde, par CH^3MgI, a donné le diméthyl-2.6-octène-2-ol-7, $Eb_{19} = 106\text{-}108°$ corr., $D_4^{18} = 0,861$.

Le propanal condensé avec le bromure de méthylhepténylmagnésium a conduit au diméthyl-2.6-nonène-2-ol-7, $Eb_{16} = 114\text{-}116°$.

Tous les corps obtenus sont des mélanges des isomères citronnelliques et rhodiniques.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Sur les floculations produites par le mélange de deux solutions colloïdales dont les granules ont des signes opposés; par M. A. BOUTARIC et Mlle M. DUPIN.

(18.10 1927.)

Nous avons étudié les floculations qui se produisent quand on mélange deux sols dont les granules ont des signes opposés, par exemple un sol d'hydrate ferrique à granules positifs et un sol de sulfure d'arsenic à granules négatifs.

1° *Courbe de floculation.* — A 25 cc. d'un sol d'hydrate ferrique, ajoutons 25 cc. d'un sol de sulfure d'arsenic. Pour une concentration convenable des deux sols, une floculation se produit. On peut en déterminer la durée en observant le mélange dans un spectrophotomètre et notant le temps nécessaire pour que l'opacité, qui croît régulièrement, atteigne sa valeur limite.

Faisons une série d'expériences en partant d'un même sol d'hydrate ferrique de concentration C_1 et de sols de sulfure d'arsenic de concentration C_2 (1). (Ces sols sont obtenus en diluant un même sol initial avec des quantités variables d'eau distillée.) Les nombres consignés dans le tableau 1 et représentés sur la figure 1 indiquent comment varie la durée *t* de floculation lorsque, à un sol d'hydrate ferrique de concentration $C_1 = 0^{gr},70$ (préparé par hydrolyse du chlorure ferrique), on associe des sols de sulfure d'arsenic de diverses concentrations C_2.

C_2 (gr)	*t*
0,342	n'évolue pas
0,350	8 heures environ
0,357	2 h. 1/2
0,361	25 minutes
0,368	3 minutes
0,372	floculation instantanée
5,18	floculation instantanée
5,51	2 minutes
5,58	10 minutes
5,66	35 minutes
5,77	4 heures
5,94	12 heures environ
6,01	n'évolue pas

(1) Les concentrations C_1 indiquent le nombre de grammes de Fe^2O^3 par litre; les concentrations C_2 indiquent le nombre de grammes de As^2S^3 par litre.

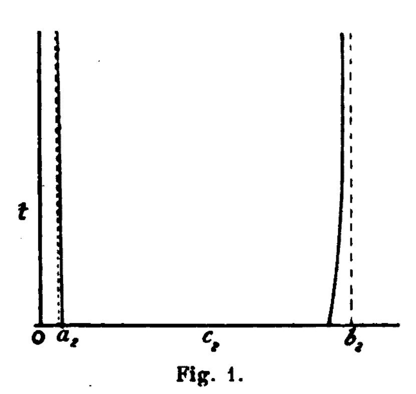


Fig. 1.

La courbe présente deux asymptotes parallèles à l'axe des temps, d'abcisses a_2 et b_2 :

$$a_2 = 0^{gr},312 \qquad b_2 = 6^{gr},01$$

Pour des sols de sulfure d'arsenic de concentrations inférieures à a_2, aucune floculation ne se produit; pour des sols de sulfure d'arsenic de concentrations comprises entre a_2 et b_2, une floculation se produit en un temps représenté par l'ordonnée de la courbe; aucune floculation ne se produit pour les sols de concentrations supérieures à b_2.

De même, si à un sol de sulfure d'arsenic determiné de concentration C_2, on associe des sols d'hydrate ferrique de concentrations C_1, on peut étudier comment varient les durées t de floculation en fonction de la concentration C_1 de l'hydrate ferrique utilisé. La courbe qui représente t en fonction de C_1 possède également 2 asymptotes parallèles à l'axe des temps, d'abcisses a_1 et b_1. Aucune floculation ne se produit lorsque, au sol de sulfure d'arsenic, on ajoute un sol d'hydrate ferrique de concentration inférieure à a_1 ou supérieure à b_1. Pour des sols d'hydrate ferrique de concentrations comprises entre a_1 et b_1, une floculation se produit en un temps représenté par l'ordonnée de la courbe.

2° *Influence d'un certain nombre de facteurs.* — Nous avons étudié comment varient les nombres a_1 et b_1, a_2 et b_2, sous l'influence d'un certain nombre de facteurs.

Grosseur des grains. Nous avons déterminé les courbes de floculation ($t = f(C_1)$) donnant les durées de la floculation par l'hydrate ferrique de deux sols de sulfure d'arsenic ayant même concentration mais constitués par des grains de grosseur moyenne différente.

a_1 ne varie sensiblement pas.

b_1 augmente lorsque la grosseur des grains diminue.

Excès de H^2S. — Nous avons déterminé les courbes de floculation $t = f(C_1)$ pour deux sols de sulfure d'arsenic de même concentration mais dont l'un renfermait un excès de H^2S (ayant pris deux échantillons identiques, on faisait passer pendant quelques secondes un courant de H^2S dans un des échantillons).

a_1 ne varie sensiblement pas.
b_1 augmente avec l'excès de H^2S.

Durée de la dialyse. — Nous avons étudié l'influence qu'exerce la durée de dialyse de l'hydrate ferrique sur les courbes $t = f(C_2)$ de floculation de l'hydrate ferrique pour deux sols d'hydrate ferrique de concentrations respectivement égales à 0gr,48 et 0gr,12. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Durée de dialyse	Hydrate ferrique $C_1 = 0^{gr},48$		Hydrate ferrique $C_1 = 0^{gr},12$	
	a_2	b_2	a_2	b_2
0..................	0,298	> 18,63		16,76
2 jours...	0,324	> 18,63	sensiblement	9,32
10 jours...	0,340	6,30	constant	0,55
3 semaines	0,340	5,20	»	0,51

Concentration des sols. — *a*) Nous avons déterminé comment varient les limites a_2 et b_2 relatives à la floculation de l'hydrate ferrique par le sulfure d'arsenic lorsque, laissant constante la concentration de sulfure d'arsenic, on fait varier les concentrations C_1 d'hydrate ferrique utilisé. Le tableau suivant et les courbes A_2 et B_2 de la figure 2 représentent les résultats obtenus :

C_1	a_2	b_2
0,175	0,146	0,596
0,350	0,242	1,70
0,70	0,343	6,01
1,40	0,491	> 18,63

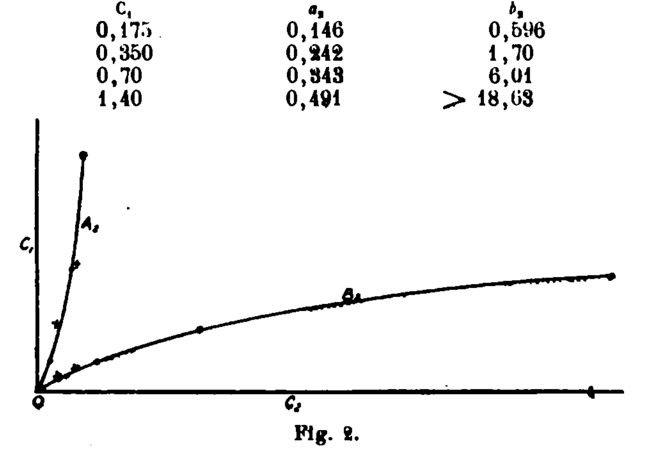


Fig. 2.

b) Nous avons étudié comment varient a_1 et b_1 lorsqu'on fait varier les concentrations C_2 en sulfure d'arsenic. Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

C_2	a_1	b_1
0,19	0,080	0,37
0,38	0,135	0,760
0,93	»	> 1,40

Les points correspondant à ces valeurs ont été représentés par une croix à la figure 2. On voit qu'ils se placent assez sensiblement sur les courbes A_2 et B_2. Les courbes A_2 et B_2 relatives aux concentrations de sulfure d'arsenic qui limitent la zone de floculation des sols d'hydrate ferrique de diverses concentrations C_1 deviennent respectivement les courbes B_1 et A_1 relatives aux concentrations d'hydrate ferrique qui limitent la zone de floculation des sols de sulfure d'arsenic.

3° *Influence de faibles quantités d'hydrate ferrique sur la stabilité des sols de sulfure d'arsenic et de faibles quantités de sulfure d'arsenic sur la stabilité des sols d'hydrate ferrique.* — 1° Nous avons pris un sol initial A de sulfure d'arsenic de concentration $C_2 = 3^{gr},10$. Nous avons dilué ce sol avec des volumes égaux d'eau distillée et de sols d'hydrate ferrique de diverses concentrations C_1.

Nous avons ainsi obtenu les sols :

B_0	500 cc. sol A	+ 500 cc. d'eau		
B_1	500 —	+ 500 cc. sol de Fe^2O^3		$C_1 = 0^{gr},138$
B_2	500 —	+ 500	—	$C_1 = 0,276$
B_3	500 —	+ 500	—	$C_1 = 0,414$

Les tableaux suivants donnent, pour ces divers sols, les concentrations limites de KCl, $BaCl^2$, $AlCl^3$, nécessaires à la floculation, c'est-à-dire les quantités de ces divers sels qui, dans 100 cc. du mélange colloïde-électrolyte, fournissent une floculation en un temps infini :

	KCl	$BaCl^2$	$AlCl^3$
	gr	gr	gr
B_0	0,558	0,011	0,0003476
B_1	0,484	0,011	0,0003108
B_2	0,454	0,098	0,000245
B_3	0,432	0,098	0,000260

Les nombres précédents montrent que la stabilité du sulfure d'arsenic vis-à-vis des électrolytes étudiés va en diminuant à mesure que croît la quantité d'hydrate ferrique ajouté. Bien entendu, dans toutes les expériences, la concentration d'hydrate ferrique dans le mélange était inférieure à celle qui eût provoqué la floculation du sulfure d'arsenic.

2° Nous avons pris un sol initial A′ d'hydrate ferrique de concentration $C_1 = 1^{gr},38$. Nous avons dilué ce sol avec des volumes égaux d'eau distillée et de sols de sulfure d'arsenic de diverses concentrations C_2. Nous avons ainsi obtenu les sols B'_0, B'_1, B'_2, B'_3:

B'_0	500 cc. sol A	+ 500 cc. d'eau		
B'_1	500 —	+ 500 cc. sol sulfure d'arsenic		$C_2 = 0^{gr},0465$
B'_2	500 —	+ 500	—	$C_2 = 0,0930$
B_3	500 —	+ 500	—	$C_2 = 0,139$

Le tableau suivant donne pour ces divers sols les concentrations

limites de KCl, NO^3K, SO^4K^2 nécessaires à la floculation :

	KCl	NO^3K	SO^4K^2
	gr	gr	gr
B'_0	2,8	3,23	0,0041
B'_1	2,7	2,48	0,0034
B'_2	1,55	1,94	0,0027
B'_3	0,476	1,21	0,0024

Là encore l'addition de sulfure d'arsenic diminue la stabilité d sols d'hydrate ferrique vis-à-vis des divers électrolytes considéré

4° *Influence de faibles quantités d'hydrate ferrique sur la vites de cataphorèse des granules de sulfure d'arsenic et de faibles qua tités de sulfure d'arsenic sur la vitesse de cataphorèse des granul d'hydrate ferrique.* — Nous avons mesuré simultanément, dans u même circuit, la vitesse de transport v_0 pour le colloïde B_0 et l vitesses de transport v pour chacun des colloïdes B_1, B_2, l Lorsque la concentration de l'hydrate ferrique dans le sol de su fure d'arsenic va en croissant de o jusqu'à la limite désignée par les quotients $\frac{v}{v_0}$ diminuent régulièrement.

Nous avons mesuré aussi simultanément, dans un même circu la vitesse de transport v'_0 pour le colloïde B'_0 et les vitesses transport v' pour chacun des colloïdes B'_1, B'_2 B'_3. Lorsque la co centration du sulfure d'arsenic dans le sol d'hydrate ferrique en croissant de 0 jusqu'à la limite a_2. on observe une très lég diminution du quotient $\frac{v'}{v'_0}$ mais le phénomène est très peu net.

5° *Influence qu'exerce la présence de faibles quantités de NH^3 de NH^4Cl dans le sulfure d'arsenic sur la floculation par l'hydr ferrique.* — Le tableau suivant donne les valeurs de a_1 et b_1 rel tives à la floculation par l'hydrate ferrique du sulfure d'arsenic concentration $C_2 = 0^{gr},38$ contenant diverses quantités de NH^3.

Quantité de NH^3 par litre	a_1	b_1
gr	gr	gr
0	0,130	0,66
0,0132	0,23	1,10
0,0264	0,58	> i,45

On voit que l'addition de NH^3 au sulfure d'arsenic fait croî les concentrations a_1 et b_1 qui limitent les zones de floculation.

Le tableau suivant donne les valeurs de a_1 et b_1 relatives à floculation par l'hydrate ferrique du sulfure d'arsenic contenant faibles quantités de NH^4Cl :

Quantité de NH^4Cl par litre	a_1	b_1
gr	gr	gr
0	0,130	0,66
0,535	0,058	1,27
1,07	0,010	> 1,45

L'addition de NH^4Cl diminue la valeur de a_1 et accroît c de b_1 ; la zone de floculation s'élargit.

(Université de Dijon, Laboratoire de Chimie physique.)

N° 2. — La conductivité électrique du chlorure et du bromure de glucinium dans quelques solvants organiques anhydres; par M. J.-M. SCHMIDT.

(12.10.1927.)

Dans une note précédente (1), j'ai étudié à l'aide de la méthode thermique, les couples formés par le chlorure de glucinium avec d'autres chlorures métalliques.

Le travail présent se rapporte à une autre propriété du chlorure : sa conductivité électrique au sein de liquides organiques anhydres dans lesquels il est très soluble. Cette étude a été, en même temps, étendue à la solution du bromure de glucinium dans le bromure d'éthyle.

Je décrirai d'abord le mode opératoire et les appareils qui ont servi à mes mesures, puis la préparation des produits purs et enfin je donnerai les résultats avec leur discussion.

I. — Mode opératoire et appareils utilisés.

J'ai employé le dispositif de mesure habituel de Kohlrausch.

Les solutions étudiées étant excessivement sensibles à l'humidité, le thermostat employé était un récipient rempli non pas d'eau, mais de pétrole sec. Sa température était maintenue à 25° ± 0,05.

Le vase de conductivité était hermétiquement clos (*fig.* 1). Toute

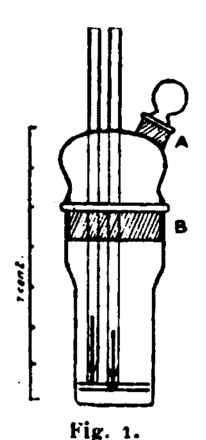


Fig. 1.

addition ou prélèvement de liquide se faisait à l'aide de pipettes par l'orifice rodé A du couvercle qui était lui-même ajusté par un rodage étanche B sur le reste du récipient. Les pipettes étaient munies de tubes à anhydride phosphorique et à chaux sodée. En B

(1) Analyse thermique des systèmes binaires formés par le chlorure de glucinium anhydre avec divers chlorures métalliques. *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 1686.

le vase n'était ouvert qu'exceptionnellement pour les lavages. Les mélanges de solution et de solvant pur se faisaient commodément, le vase rétourné, dans le couvercle hémisphérique.

La distance entre les électrodes était de $1^{mm},5$. Après avoir constaté la difficulté de laver parfaitement les électrodes platinées noires, je me suis servi d'électrodes platinées chauffées dans la flamme jusqu'à ce qu'elles soient devenues grises.

La capacité de résistance du vase de conductivité a été déterminée et fréquemment contrôlée avec une solution de ClK *n*/50 préparée avec de l'eau de conductivité.

Pour éviter une consommation excessive de solvants purs assez coûteux, j'ai éte obligé d'aller des solutions concentrées vérs les solutions diluées; mais je ne crois pas que cette manière de procéder ait apporté une cause d'erreur, car d'une part, j'ai pu vérifier par de nombreuses mesures la facilité du lavage des électrodes grises, donc leur faible pouvoir adsorbant, d'autre part, la même mesure effectuée deux fois à quelque temps d'intervalle m'a toujours donné des résultats bien concordants.

II. — Préparation du chlorure et du bromure de glucinium.

Le chlorure de glucinium, obtenu par action de l'oxychlorure de carbone sur la glucine, provenait d'une préparation que j'ai décrite antérieurement (2).

Ce chlorure a été sublimé lentement 3 ou 4 fois de suite dans un courant d'hydrogène pur et sec. Il se présentait alors sous la forme de fines aiguilles parfaitement blanches. La conservation de ce corps très hygroscopique dans un état bien défini étant, malgré tous les soins, difficile, je n'en sublimais que peu à la fois.

Quant à la préparation du *bromure de glucinium*, j'ai d'abord reconnu par quelques expériences quantitatives que l'attaque du chlorure de glucinium par l'acide bromhydrique, en vue de substituer le brome au chlore, était trop lente sous la pression ordinaire pour constituer une méthode de préparation. Je me suis assuré aussi que l'action du brome sur un mélange de glucine et de charbon ne donnait pas non plus des résultats pratiques. Alors j'ai utilisé l'action de la vapeur de brome, entraînée par un courant d'hydrogène, sur le carbure de glucinium, CGl^2, porté à 1000-1100°.

Cette préparation ayant présenté quelques difficultés et des mises au point, surtout en ce qui concerne l'obtention du carbure de glucinium, j'en mentionnerai quelques détails.

a) Préparation du carbure : on mélange 25 parties de glucine provenant du sulfate purifié par cristallisation fractionnée et 18 parties de charbon de sucre. On ajoute un peu de colle de dextrine et on comprime. Les comprimés séchés et durcis par un chauffage jusqu'à 500° dans une atmosphère réductrice sont broyés en petits grains et ceux-ci introduits peu à peu dans un four à arc (*fig.* 2) qu'on a chauffé préalablement en y maintenant l'arc pendant une dizaine de minutes. Le creuset de charbon qui reçoit

(2) *Loc. cit.*

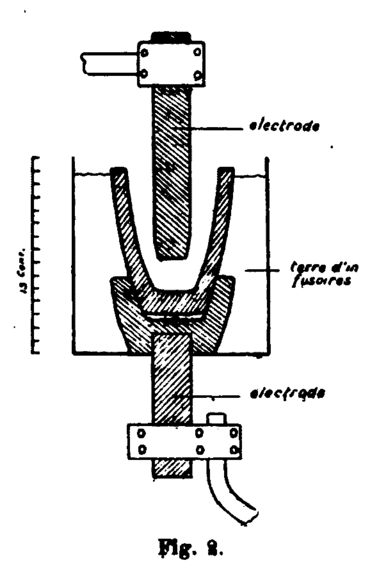


Fig. 2.

la charge est posé sur un autre moins profond, fixé sur l'électrode inférieure, disposition qui facilite le démontage et le nettoyage de l'appareil.

J'ai constaté qu'il était nécessaire d'atteindre une énergie d'au moins 8 kilowatts (200 amp. sous 40 volts) pour obtenir une quantité appréciable de carbure.

Partant de 50 gr. du mélange GlO + C on obtient en 5 à 10 minutes 9 gr. environ de carbure fondu. L'excédent non fondu est recueilli pour servir à la préparation suivante. Si l'on prolonge au delà de 5 à 10 minutes l'action de l'arc, la perte de CGl^2 par volatilisation devient importante.

Le carbure se présente sous forme de sphérules ayant un diamètre de 1 à 5 mm. ou de plaques ayant jusqu'à 2 ou 3 cm. de diamètre et plusieurs mm. d'épaisseur. L'excès de carbone qu'il contient lui donne un aspect gris noir bien qu'au microscope il se montre formé essentiellement de beau cristaux jaune ambré. Voici la composition de ce carbure :

CGl^2	86,50
N^2Gl^3	1,23
Graphite	9,17
Total	99,90

b) L'action du brome sur le carbure de glucinium dans les conditions indiquées ci-dessus est assez lente; en 4 heures 5 gr. de carbure ont donné un peu plus de 3 gr. de bromure.

Le bromure de glucinium a été purifié comme le chlorure par des sublimations répétées.

III. — Préparation des solvants purs et des solutions.

L'échantillon d'*alcool méthylique* commercial, pur et exempt d'acétone, d'où je suis parti, avait pour conductivité spécifique : $2{,}015 \times 10^{-5}$. Il a suffi de le chauffer à reflux sur de la baryte caustique pendant quelques heures et de le distiller ensuite pour abaisser cette conductivité à $1{,}614 \times 10^{-6}$.

J'ai préparé de l'*alcool éthylique* de conductivité en laissant de l'alcool « absolu » commercial en contact avec de la baryte caustique pendant quelques jours jusqu'à ce que le liquide eût pris la couleur jaune brun de l'alcoolate de baryum. Après distillation la conductivité spécifique de cet alcool était : $\varkappa_{25} = 0{,}787 \times 10^{-6}$.

L'*alcool amylique* utilisé provenait d'un fractionnement minutieux effectué par M. Bémont (3). Après une nouvelle distillation pendant laquelle j'ai recueilli seulement la portion passant entre 129 et 131°, la conductivité spécifique $\varkappa_{25}$ de cette fraction était de $1{,}818 \times 10^{-7}$.

J'ai préparé de la *pyridine* de conductivité en la déshydratant par un séjour prolongé sur de la baryte caustique et en la soumettant ensuite à trois ou quatre distillations fractionnées ; $\varkappa_{25} = 0{,}72 \times 10^{-6}$.

Du *bromure d'éthyle* médicinal a été déshydraté par un contact de 24 heures avec du chlorure de calcium fondu et ensuite rectifié par distillation fractionnée. La conductivité spécifique de l'échantillon résultant était si faible qu'elle n'était pas mesurable avec mon dispositif conductimétrique ; $\varkappa_{20}$ était certainement inférieur à 1×10^{-8}.

La mise en solution du chlorure et du bromure de glucinium doit être faite avec beaucoup de précaution, d'une part parce que ces corps sont très sensibles aux moindres traces d'humidité atmosphérique, d'autre part parce qu'ils réagissent parfois assez violemment au contact des liquides organiques. Ces dissolutions s'effectuent très commodément dans l'appareil que montre la figure 3. Les extrémités des deux tubes T et T' sont reliées par des caoutchoucs souples à une série de tubes contenant de l'anhydride

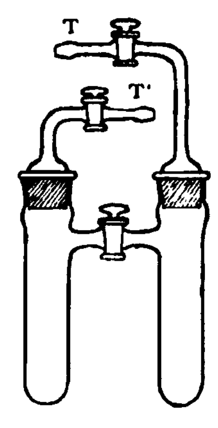


Fig. 3.

(3) *C. R.*, 1901, t. **133**, p. 1222.

phosphorique et de la chaux sodée. Dans l'un des gros tubes verticaux on met le solvant, dans l'autre la substance hygroscopique à dissoudre; en inclinant le tout convenablement on fait couler le solvant par petites portions sur le solide qu'on refroidit s'il en est besoin. On réalise une agitation commode sans ouvrir l'appareil en l'attachant à un disque entraîné par un moteur. Finalement on laisse déposer l'excès de solide et on décante la solution claire dans le tube ayant primitivement contenu le solvant pur.

Remarques générales sur les solutions.

Les solutions préparées par le procédé qui vient d'être décrit étaient évidemment saturées. Elles étaient limpides et généralement incolores, assez mobiles, sauf la solution éthylique et, surtout, la solution amylique; la viscosité de celles-ci diminuait cependant beaucoup dès la première dilution. La solution dans l'alcool amylique avait la couleur de la bière blonde, la solution pyridique était teintée de la même nuance, mais avec une intensité beaucoup moindre.

Les solutions étant plus ou moins sensibles à l'action de la lumière, elles ont été conservées dans l'obscurité et les mesures ont été faites à la lumière diffuse.

Voici d'après mes mesures de solubilité les poids de chlorure de glucinium dissous par 1000 cc. des différents solvants à la température du laboratoire (20° environ) :

TABLEAU I.

Solubilité du chlorure de glucinium dans quelques solvants organiques anhydres.

Solvant	Constante diélectrique du solvant (1)	Poids (en gr.) de Cl^2Gl dissous par litre
Alcool méthylique...	35,4	256,7
— éthylique.....	25,4	151,1
— amylique.....	5,4	153,6
Pyridine	12,4	133,3

(1) D'après WALDEN, *Das Leitvermögen der Lösungen*, Leipzig, 1924.

On voit que le chlorure de glucinium est abondamment soluble dans ces divers liquides. Walden (1) a constaté l'existence d'une relation entre la solubilité d'un « électrolyte normal » dans divers solvants organiques et la constante diélectrique de ces solvants. Sauf pour l'alcool amylique cette règle paraît vérifiée aussi pour le chlorure de glucinium.

(1) t. 3. p. 83.

Je mentionnerai en passant que j'avais voulu comprendre l'alcool allylique dans le nombre des solvants à étudier. Dans ce but, j'avais préparé de l'alcool allylique très pur dont la conductivité spécifique était de $1{,}4 \times 10^{-6}$; mais j'ai constaté qu'au contact du chlorure de glucinium cet alcool se transformait instantanément en un goudron noir et visqueux. Le chlorure d'aluminium produit un effet analogue au contact de l'alcool allylique, mais avec une lenteur incomparablement plus grande.

IV. — Résultats des mesures et discussion.

Les tableaux II, III, IV et V résument les résultats des mesures de la conductivité des solutions du chlorure de glucinium dans les alcools méthylique, éthylique, amylique et dans la pyridine. Dans ces tableaux *a* désigne la partie de la règle qui, dans le pont de Kohlrausch, est opposée à la cellule, R est la résistance de comparaison, $\varkappa$ la conductivité spécifique, V le volume moléculaire en litres, C est l'inverse de V et sous μ sont indiquées les conductivités moléculaires. Dans le calcul de $\varkappa$ et, par conséquent, de μ j'ai tenu compte, en la défalquant, de la conductivité spécifique propre des solvants.

Tableau II.

Chlorure de glucinium dans l'alcool méthylique.

a m/m	R$^{\omega}$	$\varkappa_{25°} \times 10^6$	V	μ	C × 10^3	$\sqrt{C} \times 10^2$
512	4000	9649,2	0,312	3,010	3208,0	179,1
519	2000	19852,0	0,624	12,388	1601,0	126,7
430	1500	20071,5	1,248	25,047	802,0	89,55
540	3000	14377,2	2,496	35,910	401,0	63,32
560	20	3825,1	17,422	66,638	57,4	23,958
547	30	2313,0	34,843	81,638	28,7	16,941
470	40	1337,4	69,686	93,198	14,35	11,979
470	70	760,0	139,373	105,919	7,175	8,4706
514	150	421,4	278,746	117,459	3,587	5,9896
526	300	220,4	557,491	122,860	1,794	4,2351
498	500	117,13	1111,982	130,933	0,8969	2,9948
525	1000	64,69	2229,965	144,273	0,4484	2,1177
512	1500	40,344	4459,930	179,913	0,2242	1,4975
533	2500	25,770	8919,859	229,853	0,1121	1,0589
489,5	3000	17,563	17839,718	313,307	0,05605	0,74875
568	5000	14,166	35679,437	505,400	0,02803	0,52946
562	5000	13,761	71358,874	981,860	0,01401	0,37438
560	5000	13,674	142717,742	1950,000	0,007007	0,26474

TABLEAU III.
Chlorure de glucinium dans l'alcool éthylique.

e m/m	R^{ω}	$\varkappa_{25^\circ} \times 10^6$	V	μ	$C \times 10^3$	$\sqrt{C}$
455	40	2410	0,532	1,282	1880	1,3710
520	40	3057	1,064	3,252	940	0,9695
512	50	2364	2,128	5,030	470	0,6855
493	70	1566	4,256	6,667	235	0,474
460	100	961,7	8,512	8,186	117,5	0,342
497	200	557,3	17,024	9,487	58,75	0,242
522,5	400	312,1	34,048	10,326	29,38	0,171
506	700	164,4	68,096	11,195	14,69	0,121
533	1500	85,00	136,192	11,576	7,344	0,0856
528	3000	41,25	272,384	11,236	3,672	0,0607
462	5000	18,51	544,768	10,078	1,836	0,0428
471	11000	8,258	1089,536	8,997	0,9180	0,0302
495	20000	4,650	2179,072	10,133	0,4590	0,0214
506	30000	2,968	4358,144	12,925	0,2295	0,0151
522	50000	1,580	8716,288	13,772	0,1147	0,0107
540	70000	1,072	17432,576	18,688	0,05737	0,0075

TABLEAU IV.
Chlorure de glucinium dans l'alcool amylique.

e m/m	R^{ω}	$\varkappa_{25^\circ} \times 10^7$	V	$\mu \times 10^2$	$C \times 10^3$	$\sqrt{C}$
473	3000	337,14	0,520	1,726	1920,0	1,3856
467	1000	990,92	1,078	10,682	926,9	0,9627
522	2000	616,80	2,238	13,789	447,4	0,6689
492	3000	363,96	4,622	16,822	216,0	0,4647
497	5000	237,22	9,572	22,599	104,24	0,3229
498	8000	138,68	19,823	27,490	50,32	0,2243
465	11000	91,239	41,058	37,456	24,29	0,1559
512	20000	57,607	85,010	48,971	11,72	0,10827
515	30000	38,290	176,055	67,412	5,659	0 07523
508	40000	27,441	364,609	100,053	2,732	0,05227
490	50000	19,953	741,105	117,876	1,319	0,03631
505	60000	17,443	1534,828	267,725	0,6365	0,02523
460	70000	11,970	3178,628	380,482	0,3073	0,01753
465	100000	8,0300	6582,938	528,612	0,1483	0,01218
575	200000	6,3860	13633,264	870,624	0,07159	0,008461
490	200000	3,6249	28234,489	1023,214	0,03456	0,005879
450	200000	2,8171	58473,626	1647,233	0,01668	0,004084

TABLEAU V.

Chlorure de glucinium dans la pyridine.

a m/m	R^{w}	$\chi_{25^\circ} \times 10^6$	V	μ	C × 10^3	$\sqrt{C}$
466	50	1038,5	0,6	0,6223	1667,0	1,2911
513	50	1254,3	1,2	1,5043	833,3	0,9128
513	70	895,9	2,4	2,0485	416,6	0,6454
486	90	624,9	4,8	2,999	208,3	0,4564
404	100	403,0	9,6	3,868	104,15	0,3227
459,5	200	252,1	19,2	4,846	52,08	0,2282
518,5	400	159,6	38,4	6,130	26,01	0,16137
465	500	102,81	76,8	7,896	13,02	0,11410
445	700	67,502	153,6	10,367	6,51	0,08068
535,5	1500	45,061	307,2	13,840	3,255	0,05705
511	2000	30,400	614,4	18,672	1,627	0,04034
517	3000	20,523	1228,8	25,207	0,8138	0,02852
426	3000	14,015	2157,6	34,422	0,4068	0,02017
468	5000	9,759	4915,2	47,922	0,2034	0,01426
556	10000	6,7368	9830,4	66,127	0,1017	0,010086

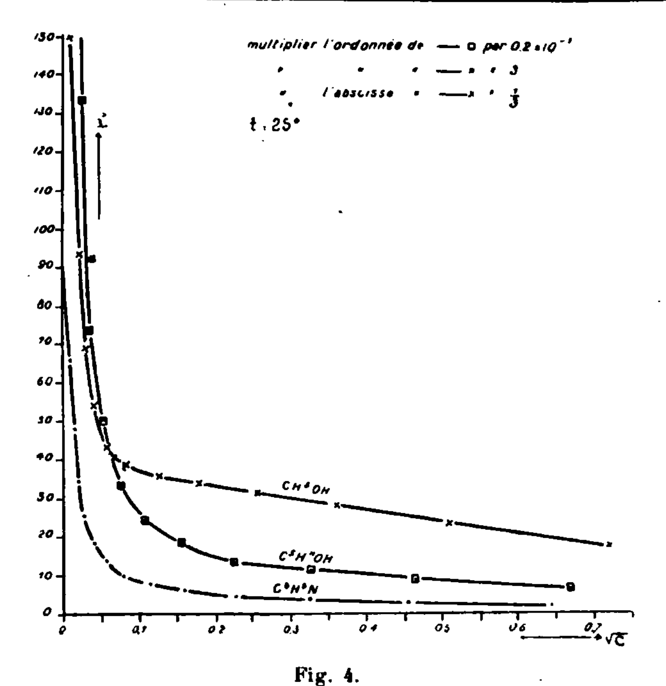


Fig. 4.

Avec ces données on construit les graphiques des figures 4, 5 et 6 où sont portées en ordonnées les conductivités moléculaires et en

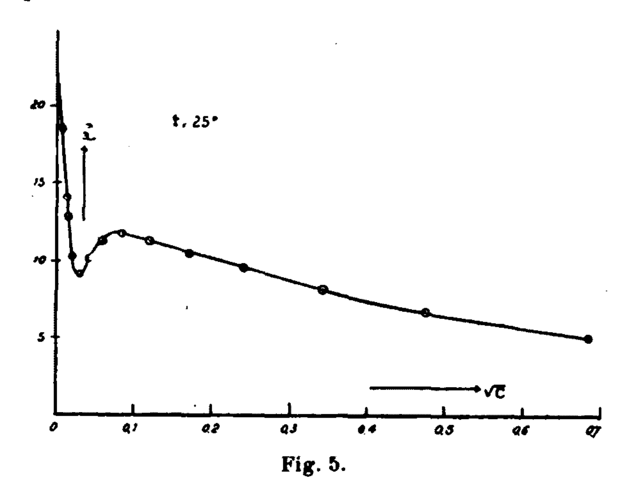


Fig. 5.

abscisses les racines carrées des concentrations (*fig.* 4 et 5) ou les logarithmes des dilutions (*fig.* 6).

Considérons d'abord les courbes des figures 4 et 5. Au lien de se terminer, comme à l'ordinaire, par une droite coupant plus ou moins perpendiculairement l'axe des ordonnées et définissant par son point d'intersection la valeur limite de la conductivité moléculaire, elles s'infléchissent brusquement peu avant d'atteindre ce point. Cette courbure anormale, parce que quasi rectangulaire, de la courbe est, dans les quatre cas, précédée et suivie d'une partie rectiligne.

De là, je crois pouvoir conclure que ces parties rectilignes correspondent à deux électrolytes différents et que le coude intermédiaire correspond à la transformation progressive de l'un, présent seulement dans les solutions concentrées, en l'autre, stable dans les solutions diluées.

Dans cette hypothèse, les concentrations moléculaires que j'ai attribuées à l'électrolyte ne correspondent pas, pour une de ces formes au moins, au nombre de molécules réellement contenu par unité de volume; mais la concentration moléculaire de l'une des formes doit être un multiple constant de celle de l'autre; seulement dans la partie courbée des diagrammes le rapport de ces deux concentrations change progressivement.

Je rappelle à ce sujet que Fricke (5) et ses collaborateurs ont réussi récemment à isoler des combinaisons du chlorure de glucinium avec une série importante de solvants organiques. Ainsi ils ont obtenu des cristaux de la formule brute : $Cl^2Gl.2C^5H^5N$ (pyridine); mais ils ont essayé sans succès de faire cristalliser une

(5) *Zeit. anorg. Ch.*, t. **146**, p. 103 et 121; *ib.* t. **152**, p. 347 et 357.

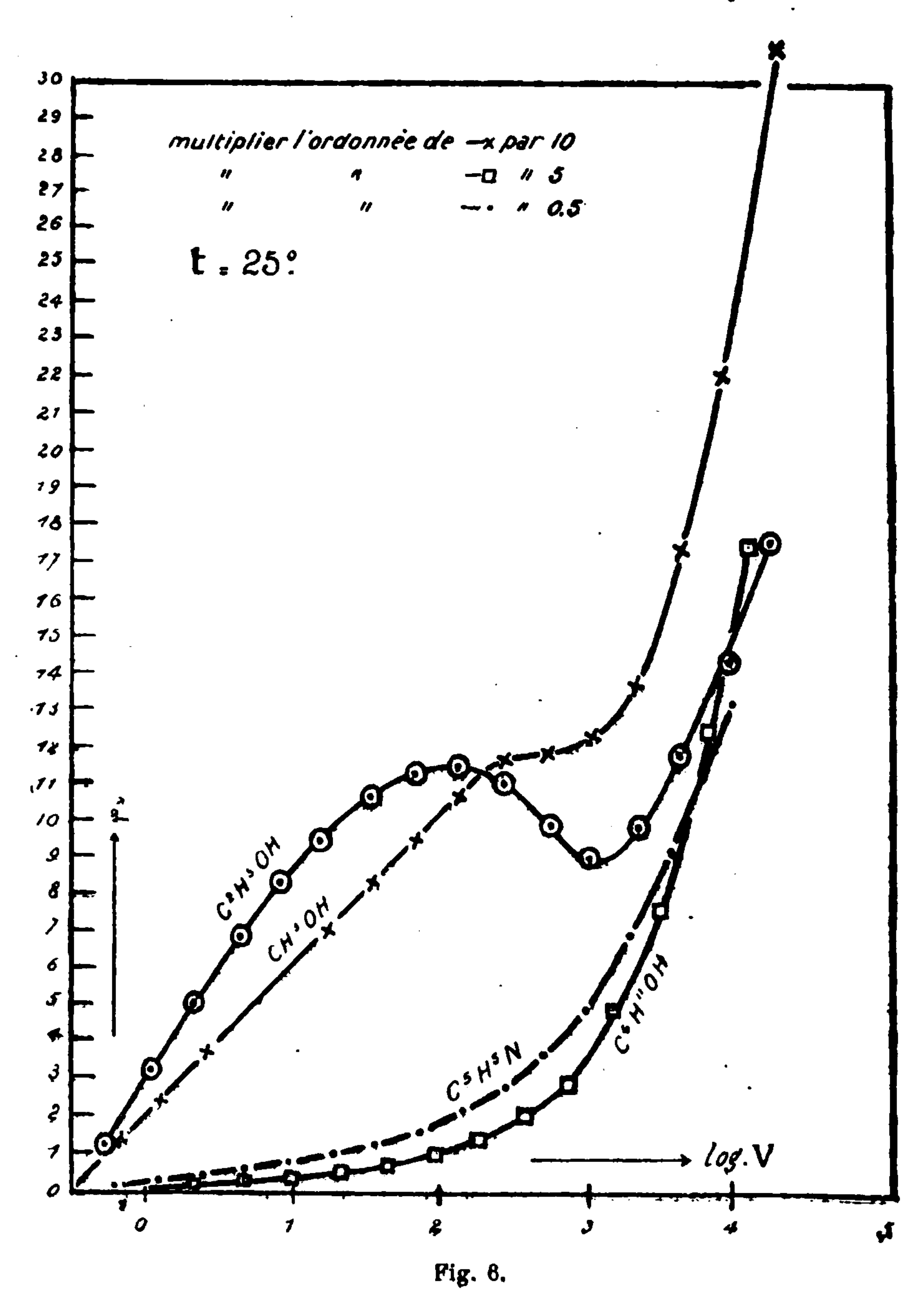


Fig. 6.

combinaison présumée avec l'alcool éthylique. L'existence d'une telle combinaison a cependant été signalée par Lebeau (6).

D'après Fricke ces complexes, considérés au point de vue de la théorie de Werner, assigneraient au glucinium les indices de coor-

(6) *Ann. chim. phys.*. 1899 (VII) t. 16. p. 460.

dination 4, 6 et même 8; les uns seraient des « Einlagerungskomplexe », les autres des « Anlagerungskomplexe ».

Malgré les nombreuses transpositions intramoléculaires que cette grande variété de complexes permettrait de concevoir, je ne crois pas utile d'invoquer des transformations de ce genre pour rendre compte de l'allure anormale de mes courbes et je suis porté à croire simplement que dans les solutions concentrées le chlorure de glucinium existe sous une forme polymère et que c'est la molécule condensée qui est combinée avec le solvant. A partir d'un certain degré de dilution elle se dépolymérise de sorte que la variation réelle de la concentration moléculaire peut devenir très différente de celle que nous calculons en admettant l'état monomère de la molécule à tous les degrés de la dilution.

Que le degré de condensation de la molécule du corps dissous puisse effectivement varier dans de tels cas, cela a été démontré par Walden (7) à l'aide de mesures de cryo- et d'ébullioscopie sur des sels binaires dissous dans des liquides anhydres organiques et inorganiques : le poids moléculaire des corps dissous variait par dilution parallèlement à la conductivité moléculaire des solutions.

En plus de l'anomalie dont il vient d'être question, il apparaît dans le cas de l'alcool éthylique (*fig.* 5) un minimum qui constitue une singularité secondaire, déjà connue dans beaucoup d'autres cas, tels que ceux des solutions de sels binaires dans l'aniline, le chlorure d'éthyiène, la pyridine, l'ammoniaque et l'acide sulfureux (7).

On notera que sur la courbe de la figure 4 relative à l'alcool méthylique, cette singularité n'apparaît pas; mais on la retrouve légèrement marquée sur la figure 6, qui ne diffère des figures 4 et 5 que par la substitution à $\sqrt{C}$ du logarithme de son inverse V. La courbe de l'alcool méthylique serait intermédiaire entre les courbes à minimum net et les courbes à minimum masqué (8).

La courbe du chlorure de glucinium dans l'alcool éthylique (*fig.* 6) est exactement de même forme que celles de certains électrolytes binaires forts en milieu organique, par ex. celle du nitrate d'argent dans la méthylamine (8). A un point de vue pourtant il y a une différence : pour ces électrolytes types le maximum correspond, d'après Walden, presque toujours à $V = 1$ ou 2, tandis que dans le cas du chlorure de glucinium il se produit pour $V \neq 100$ (en solution éthylique) ou même pour $V \neq 275$ (en solution méthylique).

Remarquons encore que parmi les solvants étudiés ce ne sont pas ceux à constante diélectrique la plus basse, c'est-à-dire la pyridine et l'alcool amylique, qui font apparaître un maximum et un minimum, ce qui semble être une exception à la règle empirique généralement admise.

Enfin, Walden admet, toujours pour des électrolytes forts, la relation suivante :

$$\varepsilon_1 \sqrt[3]{V_{1\,\text{min.}}} = \varepsilon_2 \sqrt[3]{V_{2\,\text{min}}} = \text{constante},$$

(7) *Ouvr. cit.*, t. 3, p. 131.
(8) Cf. WALDEN, *ouvr. cit.*, t. 2, p. 275.

où ε_1 et ε_2 sont les constantes diélectriques de deux solvants dans lesquels un même sel donne des minima pour les dilutions $V_{1\,min.}$ et $V_{2\,min.}$

Appliquons cette règle au cas du chlorure de glucinium dissous dans l'alcool éthylique; nous trouvons :

$$25,4\sqrt[3]{1122} = 264,$$

nous devrions avoir alors pour la solution méthylique :

$$35,4\sqrt[3]{V_{min.}} = 264 \quad \text{ou :} \quad V_{min.} = 422,$$

or, pour $V = 275$, la courbe (*fig.* 6) de la solution méthylique ébauche son maximum en prenant soudain une direction sensiblement horizontale. La nouvelle ascension ne commence nettement que pour $V = 575$: la moyenne entre ces deux changements de direction est 425, d'accord avec le nombre calculé par la formule précédente de Walden.

La solution de bromure de glucinium dans le bromure d'éthyle.

Les résultats des mesures de la conductivité de cette solution sont portés dans le tableau VI qui est incomplet parce que, en raison de la faible solubilité du bromure dans ce liquide, je n'ai pas pu déterminer avec une exactitude satisfaisante la concentration de la solution saturée. Le poids de Br^2Gl dissous par litre était de l'ordre de 1 gr.

Je ue m'attendais guère à cette faible solubilité puisque, d'une part le bromure d'aluminium, composé comparable au bromure de glucinium, se dissout dans le bromure d'éthyle à raison de 300 gr.

TABLEAU VI.

Bromure de glucinium dans le bromure d'éthyle.

a m/m	R^ω	$\varkappa_{20°} \times 10^7$
496	200000	2,706
547	200000	3,319
535	200000	3,165
492	200000	2,663
498	250000	2,182
458	250000	1,859
470	300000	1,625
430	300000	1,383
440	400000	1,0792
430	500000	0,8298
406	600000	0,6265

par litre (9) et que, d'autre part, la constante diélectrique assez élevée (9,4) de ce liquide, d'après la règle de Walden rappelée plus haut, semblait promettre un bon solvant. Mais la règle de Walden tient compte aussi de la tendance du solvant à la formation de molécules associées ou de combinaisons moléculaires avec le corps dissous et lui attribue même une influence prédominante sur la solubilité; or, parmi tous les solvants essayés, le bromure d'éthyle est le seul qui n'ait pas provoqué un dégagement de chaleur par son contact avec l'halogénure de glucinium. La très faible solubilité du bromure de glucinium dans le bromure d'éthyle s'expliquerait ainsi par l'absence d'une combinaison ou d'une polymérisation.

Par analogie avec le chlorure de glucinium, le bromure Br^2Gl est presque certainement capable de former des combinaisons du type $GlBr^4Na^2$; j'ai donc essayé d'accroître la solubilité du bromure de glucinium dans le bromure d'éthyle en saturant ce liquide avec un mélange de bromure de glucinium et de sodium. J'ai déterminé la conductivité spécifique de cette solution ainsi que celle d'une solution saturée de bromure de sodium dans le bromure d'éthyle et trouvé :

$\varkappa_{20}$.	du bromure d'éthyle saturé de BrNa seul.......	$0,197 \times 10^{-7}$
—	— — Br^2Gl —	$2,706 \times 10^{-7}$
—	— — Br^2Gl et de BrNa.	$5,284 \times 10^{-7}$

L'analyse a montré que le poids de bromure de glucinium que dissout le bromure d'éthyle est sensiblement le même en présence qu'en l'absence de bromure de sodium. Comme malgré cela la conductivité spécifique de la solution saturée du mélange est notablement supérieure à la somme des conductivités des solutions saturées d'un des bromures seulement, il est probable que les deux bromures forment un complexe et que celui-ci est plus ionisé que le bromure de glucinium.

Conclusions.

Le but de ce travail était de déterminer la grandeur et la variation avec la dilution de la conductivité électrique du chlorure (et du bromure) de glucinium dans quelques solvants organiques anhydres.

Il a été constaté que le bromure de glucinium est très peu soluble dans le bromure d'éthyle et probablement aussi peu ionisé dans ce milieu.

Il a été reconnu que le chlorure de glucinium se comporte comme un électrolyte « anormal » ainsi qu'on pouvait le prévoir puisque ce composé n'a pas en général les propriétés d'un sel. La courbe de conductivité moléculaire présente dans certains milieux un maximum et un minimum et, dans aucun cas, la loi de Kohlrausch :

$$\mu_\infty - \mu_v = K\sqrt{C}$$

ne peut être directement appliquée pour calculer μ_∞.

(9) Plotnikow, *Journ. Soc chim. phys. russe*, 1902, t. 34, p. 466.

Nous sommes conduits à admettre que le chlorure de glucinium est combiné à l'état polymérisé avec ses solvants et qu'il peut exister dans ses dissolutions sous deux formes de grandeurs moléculaires inégales.

(Laboratoire de Chimie générale de l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.)

N° 3. — Recherches sur la méthysticine; par V. LAMPÉ, J. ZIELINSKA et J. MAJEWSKA.

(11.10.1927)

La méthysticine, isolée en 1860, par Cuzent (1) de la racine de la plante « *Piper methysticum* (*Radix Kawa-Kawa*) » possède d'après C. Pomeranz (2) la composition $C^{15}H^{14}O^{5}$ pour laquelle cet auteur propose la formule structurale :

H^2C—O
O—(noyau benzénique)—CH=CH-CH=CH-CO-CH^2-$COOCH^3$ (I)

En attribuant avec Pomeranz à la méthysticine la structure d'un éther méthylique de l'acide pipérinoylacétique, on est en contradiction avec les opinions courantes sur la dépendance entre la structure des corps et leur coloration. La méthysticine est une substance blanche, au lustre soyeux. Or une substance dont la structure répondrait à la formule de Pomeranz devrait être colorée puisque sa molécule contiendrait un chromophore complexe faisant partie du radical de l'acide pipérinique. La vérification expérimentale de la structure hypothétique de la méthysticine a démontré que l'opinion de Pomeranz n'était pas juste.

Nous avons effectué en 1919 la synthèse d'une substance ayant la structure représentée par la formule I de la manière suivante :

La condensation du chlorure de l'acide pipérinique avec le sel de sodium de l'éther méthylique de l'acide acétylacétique donne un produit de réaction ayant la structure (formule II) :

H^2C—O
O—(noyau benzénique)—CH=CH-CH=CH-CO | Cl + Na | -CH($COCH^3$)-$COOCH^3$ →

H^2C—O
O—(noyau benzénique)—CH=CH-CH=CH-CO-CH($COCH^3$)-$COOCH^3$ (II)
(OH / H)

(1) *C. R.*, 1861, t. 52, p. 205.
(2) *Mon.*, 1888, t. 9, p. 863 et 1889, t. 10, p. 783.

En traitant ce dernier avec l'acide acétique, le groupe -CO-CH^3 est éliminé. Le produit obtenu de cette manière nommé pseudométhysticine (form. I) est une substance de couleur jaune clair, dont les propriétés physiques et chimiques diffèrent complètement de celles de la méthysticine.

Des recherches comparées ont démontré que ces deux substances réagissent tout à fait autrement avec le brome et l'hydrogène. La détermination du poids moléculaire de la méthysticine a donné un résultat conforme à la formule de Pomeranz, $C^{15}H^{14}O^5$. Par là même fut exclue la supposition que la méthysticine pourrait être un polymère de la pseudométhysticine.

Il s'ensuit que la méthysticine et le produit synthétique (la pseudométhysticine) sont des composés tout à fait distincts qui pourraient pourtant être isomères. Comme l'a prouvé la synthèse, la pseudométhysticine a la structure représentée par la formule I. Quant à la méthysticine, ses propriétés chimiques, son manque de coloration, ainsi que les produits obtenus pendant sa décomposition, se laisseraient très bien expliquer par la présence dans la molécule d'un dérivé de la γ-pyrone partiellement hydrogéné :[méthylène-dioxy-(3.4)-styryl]-2-méthoxy-(6)-dihydro-(2.3)-pyrone-(1.4) :

H^2C—O, O, —CH=CH-HC, H^2C, C, O, CH, C-OCH^3, O

(III)

La pseudométhysticine et la méthysticine seraient donc unies par la relation génétique que nous trouvons dans la série des flavones et qui fut découverte par les recherches de St. Kostanecki. Par exemple la oxy-2'-éthoxy4'-diméthoxy-3.4-chalcone (form. IV), produit jaune, se transforme par ébullition avec les acides dilués en éthoxy-3-diméthoxy-3'.4'-flavanone, qui est incolore (3) (form. V).

H^5C^2O, OH, CH—, CH, C, O, OCH^3, —OCH^3 →

(IV)

(3) St. Kostanecki, V. Lampé et J. Tambor, *D. ch. G.*, 1904, t.37, p. 788.

OCH^3
H^5C^2O O
CH — — OCH^3
CH^2
C
O

(V)

La méthysticine pourrait provenir de manière semblable de la pseudométhysticine. Cette dernière, par addition d'une molécule d'eau à la liaison double entre les carbones γ et δ se change en un produit, capable par élimination d'une molécule de H^2O de former un noyau de pyrone hydrogéné, c'est-à-dire de se changer en méthysticine (form. III) :

O
H^2C—O H C
O— CH CH^2 →
—CH=CH-CH C-OCH^3
O
OH

O
H^2C—O C
O— H^2C CH
—CH=CH-CH C-OCH^3
O OH
H

Y. Mourayama et K. Shinozaki sont parvenus à un point de vue analogue sur la structure de la méthysticine (4). Ces auteurs ont obtenu, en traitant la méthysticine avec NaOH 10 0/0 un produit de décomposition, l'isométhysticine ; ils lui attribuent la formule I de la pseudométhysticine, obtenue par nous synthétiquement.

Les deux corps possèdent pourtant non seulement des points de fusion différents (la pseudométhysticine fond à 132-134°, l'isométhysticine à 186°) (5), mais se comportent tout à fait différemment envers les réactifs chimiques. En conséquence il nous paraît que l'opinion des auteurs cités sur la constitution de leur isométhysticine demande à être contrôlée.

Nous continuons nos recherches sur la synthèse de la méthysti-

(4) *Chem. Zentr.*, t. 96, II, p. 2062; W. Borsche, (*D. ch. G.*, t. 60, p. 982) accepte aussi la structure cyclique de la méthysticine; ladite publication est parue après que la rédaction de ce travail était terminée.
(5) *Chem. Zentr.*, t. 96, II, p. 2062.

cine selon la formule III, ainsi que l'étude de la transformation de la pseudométhysticine en méthysticine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. SYNTHÈSE DE LA PSEUDOMÉTHYSTICINE (6).

1. *Ether méthylique de l'acide α-pipérinoylacétylacétique (form. II).*

Pour obtenir le chlorure de l'acide pipérinique, nécessaire pour la réaction, nous nous sommes servi d'une méthode, qui jusqu'à présent n'est pas décrite dans la littérature scientifique. Une solution de 2 gr. d'acide pipérinique dans du benzène fut chauffée avec 1cc,6 de PCl^3 pendant à peu près 2 heures au bain-marie. On a séparé par filtration à chaud le produit inorganique, formé pendant la réaction. Le benzène et l'excès de PCl^3 furent distillés dans le vide. Le chlorure de l'acide pipérinique resta dans le ballon. C'est une substance colorée en jaune vif. Le produit brut fond à 175-185°, il peut être très bien utilisé pour la condensation. Cette dernière doit suivre immédiatement la synthèse du chlorure, vu la grande instabilité de ce dernier.

La condensation se fait de la manière suivante : Une suspension de sel de sodium dans l'éther absolu est préparée par l'action de 0gr,4 de sodium en fil sur une solution de 2 gr. d'éther méthylique de l'acide acétylacétiqne dans 50 cc. d'éther absolu. Cette suspension est versée sur le chlorure préparé à partir d'une quantité calculée d'acide pipérinique. On observe la formation d'une substance de couleur orange. Pour purifier le produit de la réaction on agite la solutien éthérée avec une solution aqueuse de NaOH à 2 0/0. Par saturation du liquide obtenu avec du CO^2 on obtient un précipité jaune, qui, purifié par cristallisation dans l'alcool, forme des aigailles prismatiques d'une couleur orange. Ces cristaux fondent à 166-167°, l'ac. sulfurique conc. les dissout en formant une solution ronge; la solution alcoolique de la substance possède une très faible fluorescence et donne une coloration brune avec le $FeCl^3$.

Analyse. — Subst., 0gr,1557; CO^2, 0gr,3653; H^2O, 0gr,0716. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O^6$ (316) : C 0/0, 64.55; H 0/0, 5.06. — Trouvé : C 0/0, 64.51 ; H 0/0, 5.14.

2. *Pipérinoylacétone.*

$$\begin{array}{l} H^2C\text{—}O \\ \;|\qquad\; | \\ O\text{—}\langle\text{noyau benzénique}\rangle\text{—}CH{=}CH\text{—}CH{=}CH\text{—}CO\text{—}CH^2\text{—}CO\text{—}CH^3 \end{array}$$

Ce composé se forme au cours du chauffage du produit ci-dessus (n° 1) pendant 3 heures dans un autoclave sous une pression de 3 atm. La pipérinoylacétone se forme par saponification de l'éther et

(6) Extrait de la thèse de doctorat présentée en 1919 par Mlle J. Zielinska, dr. phil. à la Faculté philosophique de l'Université de Cracovie.

perte de CO^2. Pour la purifier, on la cristallise dans l'alcool, des aiguilles jaunes se forment, elles fondent à 119-120°, l'ac. sulfurique conc. les dissout et la solution possède une coloration rouge foncée. Le $FeCl^3$ donne avec la solution alcoolique du produit une coloration brune.

Analyse. — Subst., 0gr,1434; CO^2, 0gr,3668; H^2O, 0gr,0702. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O^4$ (258): C 0/0, 69.76; H 0/0, 5.42. — Trouvé : C 0/0, 69.76; H 0/0, 5.47.

3. *Ether méthylique de l'acide pipérinoylacétique, pseudométhisticine (Form. I).*

Une solution de 0gr,5 du produit décrit sous le n° 1 dans 20 cc. d'acide acétique dilué, chauffée à l'ébullition pendant une heure, dépose par refroidissement un précipité qui, cristallisé dans l'alcool, forme des paillettes jaunes. P. F. 132-134°.

La méthysticine fond à 135-138°, le mélange de la méthysticine avec la pseudomethysticine à 118-130°. L'ac. sulfurique conc. dissout la méthysticine avec une coloration pourpre violette; la solution de la pseudométhysticine dans H^2SO^4 a une couleur pourpre avec une teinte brique.

Le carbonate sodique à froid ne dissout pas le produit; le sel de sodium de l'acide méthystinique, produit très caractéristique de la décomposition de la méthysticine, ne se forme pas, même après un long chauffage.

La pseudométhysticine, chauffée avec de l'eau sous une pression de 3 atm. fournit le méthysticol (pipéronylèneacétone). La solution alcoolique possède une faible fluorescence verte et donne avec le $FeCl^3$ une coloration ronge foncé.

Analyse. — Subst., 0gr,1203; CO^2, 0gr,2900; H^2O, 0gr,055. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O^5$ (274) : C 0/0, 65.69; H 0/0, 5.11. — Trouvé : C 0/0, 65.74; H 0/0, 5.2.

4. *Action des acides et des alcalis sur la pseudométhysticine.*

0gr,2 de la pseudométhysticine dilués dans 40 cc. d'alcool furent bouillis pendant 20 min. avec une solution de 0gr,16 de KOH dans 10 cc. d'alcool. On obtient ainsi une solution rouge; l'acide acétique précipite de cette solution une poudre orange, amorphe, insoluble dans le carbonate de soude. La purification de ce produit était impossible. La méthysticine traitée avec des alcalis, en conditions pareilles, fournit, comme C. Pomeranz (7) l'a trouvé, l'acide méthystinique (pipérinoylacétique).

La pseudométhysticine bouillie en solution alcoolique avec du H^2SO^4 à 10 0/0 se comporte tout à fait comme la méthysticine, elle forme le méthysticol (pipéronylène-acétone)

5. *Action des chlorures d acides sur la pseudométhysticine.*

On a trouvé que la pseudométhysticine appartient au groupe des composés cétoniques, en substituant dans le groupe méthylénique

(7) *Mon.*, 1889, t. 10, p. 783.

de la substance un atome d'hydrogène par un acyle. Dans ce but on prépara un sel de sodium par l'action de 0gr,01 de sodium en fil sur une solution de 0gr,2 de pseudométhysticine diluée dans 10 cc. d'anisol. On additionna à cette suspension 0gr,1 de chlorure d'acétyle dilué dans une petite quantité du même solvant. Après 24 heures de repos on agita le mélange avec une solution aqueuse de NaOH à 2 0/0 et on satura la solution alcaline avec du CO^2. Le précipité cristallise dans l'alcool en aiguilles oranges, P. F. 166-167°. Le point de fusion et les autres propriétés physiques et chimiques du produit obtenu sont identiques avec celles de l'éther méthylique de l'acide α-pipérinoylacétylacétique (descrip. n° 1).

6. *Seconde synthèse de la pseudométhysticine.*

Elle fut accomplie par l'éthérification de l'acide méthystinique (pipérinoylacétique). Selon Winzheimer (8) cette réaction ne se fait ni sous l'influence de l'alcool et des acides inorganiques, ni sous celle de l'éther méthylsulfurique.

Nous avons obtenu des résultats favorables par la méthode suivante : Par l'action de 65 cc. de KOH*n* sur 1gr,8 d'acide méthystinique, on obtient un sel de potassium. Après dessiccation on le chauffe avec un léger excès de CH^3I en solution alcoolique (environ 50 cc). La solution refroidie donne un précipité jaune qui, cristallisé dans l'alcool, forme des paillettes jaune pâle P. F. 132-134°. Ce produit est identique avec la pseudométhysticine obtenue par la méthode décrite sous le n° 3.

Analyse. — Subst., 0gr,1958; CO^2, 0gr,4737; H^2O, 0gr,0892. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O^5$ (274) : C 0/0, 65.69; H 0/0, 5.11. — Trouvé : C 0/0, 65.98: H 0/0, 5.06.

Pendant l'éthérification de l'acide méthystinique, outre le produit décrit ci-dessus, se forme une autre substance, probablement isomérique, fondant à 156-157°. Les études de ce produit sont poursuivies, quoiqu'elles donnent des difficultés à cause du manque de la méthysticine dans le commerce.

B. ETUDES COMPARATIVES SUR LA MÉTHYSTICINE ET LA PSEUDOMÉTHISTICINE (9).

Les résultats des expériences confirment la formule cyclique de la méthysticine.

1. *Détermination du poids moléculaire.*

Elle fut effectuée par la méthode ébullioscopique en solution de benzène. Calculé pour $C^{15}H^{14}O^5$: p. mol. 274. Trouvé : p. mol. 283.

(8) *Chem. Zentr.*, 1908, t. 79, II, p. 888.
(9) Extrait de la thèse de doctorat, qui sera présentée par Mlle J. Majewska à la Faculté des Sciences de l'Université de Varsovie.

2. *Fixation d'hydrogène.*

L'action de l'hydrogène en présence de palladium colloïdal et du sel de sodium de l'acide protalbinique (comme colloïde préservateur, d'après la méthode de C. Paal (10) donne de bons résultats avec la méthysticine et la pseudométhysticine. Nous lui préférons la méthode qui consiste à laisser agir l'hydrogène en présence de palladium colloïdal précipité sur du $BaSO^4$ (11).

On a hydrogéné la solution de 0gr,3 de méthysticine dans 15 cc. d'acétone en présence de 0gr,06 de Pd-$BaSO^4$ à la temp. ordinaire et sous une pression un peu élevée. La substance absorbe une quantité d'hydrogène égale à la quantité théoriquement calculée pour la saturation d'une seule liaison double. Une pression plus élevée et une durée plus longue de la réaction n'augmentent pas la quantité d'hydrogène absorbé.

Après avoir chauffé le mélange jusqu'à ébullition, on filtre la suspension formée. On évapore ensuite l'acétone et on cristallise le résidu dans l'alcool dilué. Comme l'a constaté H. Goebel (12) on obtient par l'action de l'hydrogène sur la méthysticine des paillettes blanches P. F. 113-115°. La solution du produit dans l'alcool ne se colore pas sous l'influence du $FeCl^3$. L'ac. sulfurique dissout les cristaux de la substance avec une coloration rouge sang. L'hydrométhysticine, contrairement à la méthysticine, ne donne pas la réaction de Baeyer, caractéristique pour les substances qui possèdent les liaisons doubles.

Analyse. — Subst, 0gr,1712; CO^2, 0gr,4085; H^2O, 0gr,0934. — Calculé pour $C^{15}H^{16}O^5$ (276): C 0/0, 65.21; H 0/0, 5 80. — Trouvé: C 0/0, 65.18; H 0/0 6.10.

La pseudométhysticine, hydrogénée selon la même méthode, absorbe une quantité double d'hydrogène conformément à la présence de deux liaisons doubles aliphatiques dans sa molécule. La substance qu'on obtient par cette réaction est une huile lourde, dont la purification s'est montrée impossible. La substance hydrogénée possède probablement un point de fusion très bas, comme on pouvait le prévoir par analogie (13). Elle ne forme pas de sel de cuivre. La solution éthérée de la substance, agitée avec NsOH à 2 0/0, forme un liquide brun orange, qui saturé par CO^2 fournit une substance huileuse.

3. *Addition du brome à la méthysticine.*

Elle se fait sous l'influence du bromhydrate de dibromure de pyridine (14). A la solution de 1 gr. de méthysticine dans 15 cc. de

(10) *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 124.
(11) Herzig, *Ann.* 1923, t. 431, p. 48.
(12) *D. ch. G.*, 1922, t. 32, p 115.
(13) Acide pipérinique P. F. 216°; acide tétrahydropipérinique P. F. 91°; méthysticol P. F. 90°; tétrahydrométhysticol, l'huile P. E. 200-210°, 13 mm.
(14) K. W. Rosenmund, W. Kuhnhenn, *D. ch. G.*, 1923, t. 66, p. 1262.

chloroforme on ajoute par petites doses 1gr,2 de $C^5H^5NHBr.Br^2$ dilué dans 10 cc. du même solvant ; la couleur brun rougeâtre du réactif ajouté disparaît promptement. On laisse le $CHCl^3$ s'évaporer à l'air, le résidu est lavé plusieurs fois à l'alcool méthylique et l'éther, séché pendant 2 heures dans le vide sans accès de lumière et analysé immédiatement. C'est une poudre blanche, amorphe, qui fond à 156° et se décompose brusquement en dégageant le brome. Elle est excessivement instable, se décompose pendant le chauffage ; la cristallisation est impossible. Même à la température ordinaire, sous l'action de l'air et de la lumière, après quelques heures le produit devient jaunâtre et son poids diminue. Chauffé avec des alcalis il dégage une forte odeur de pipéronal.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1428 ; CO^2, 0gr,2156 ; H^2O, 0gr,0499. — II. Subst., 0gr,1840 ; CO^2, 0gr,2784 ; H^2O, 0gr,0510. — Calculé pour $C^{15}H^{14}O^5Br^2$ (434) : C 0/0, 41.47 ; H 0/0, 3.23. — Trouvé : I. C 0/0, 41.20 ; H 0/0, 3.92. — II. C 0/0, 40.99 ; H 0/0, 3.23.

Le résultat de l'analyse en confirmant la présence de deux atomes de Br dans la molécule est en accord avec la formule de la méthysticine proposée ci-dessus. La pseudométhysticine dans des conditions pareilles fournit un dérivé contenant un seul atome de brome.

4. *Ether méthylique de l'acide pipérinoylbromacétique.*

$$H^2C\langle{}^{O}_{O}\rangle C^6H^3\text{-}CH=CH\text{-}CH=CH\text{-}CO\text{-}\underset{Br}{\overset{H}{C}}\text{-}COOCH^3 \qquad (VI)$$

A la solution de 1 gr. de pseudométhysticine dans 10 cc. de chloroforme on ajoute 1g,2 (1mol,5) de $C^5H^5N.HBr.Br^2$ dilué dans 15 cc. du même solvant. On laisse le mélange en repos pendant 12 heures à la température ordinaire et on évapore ensuite le solvant. Le résidu est lavé plusieurs fois à l'éther pour séparer la pseudométhysticine, insoluble dans l'éther, du dérivé formé. La solution qui contient le produit bromé est évaporée et on le cristallise dans l'alcool. On obtient des paillettes jaune doré, qui fondent à 98°. C'est un produit stable, l'air et la température ne le changent pas ; il se dissout dans H^2SO^4 conc. avec une coloration violet rougeâtre. La solution alcoolique se colore sous l'influence du $FeCl^3$ en brun.

Analyse. — Subst., 0gr,1137 ; CO^2, 0gr,2136 ; H^2O, 0gr,0390. — Calculé pour $C^{15}H^{13}O^5Br$ (353) : C 0/0, 50.99 ; H 0/0, 3.68. — Trouvé : C 0/0, 51.23 ; H 0/0, 3.81.

Il faut supposer que l'atome de brome a substitué un atome d'hydrogène dans le groupe méthylénique de la pseudométhysticine. Comme appui de cette opinion nous pouvons citer les résultats des expériences de Mlle Ch. Rosenberg, exécutées dans notre laboratoire.

5. *Cinnamoylacétylbromométhane.*

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}\underset{\underset{Br}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}\text{-}CO\text{-}CH^3 \qquad (VII)$$

On prépara de la cinnamoylacétone par chauffage de l'éther éthylique de l'acide α-cinnamoylacétique dans un autoclave pendant 3 heures sous une pression de 3 atmosphères (15).

0gr,5 (2 mol.) de cette substance fut dilué dans du chloroforme et traité avec 0gr,46 (1 mol.) de $C^5H^5N.HBr.Br^2$ dilué dans le même solvant. Après 45 min. on évápora le solvant et le résidu fut cristallisé plusieurs fois dans l'alcool. De belles aiguilles se forment, couleur jaune citron ; P. F. 93-95°. Dans H^2SO^4 conc. les cristaux prennent une couleur jaune et donnent une solution jaune, qui possède une fluorescence jaune. En solution alcoolique la substance donne avec du $FeCl^3$ une coloration brune.

Analyse. — Subst.,0gr,1168 ; CO^2, 0gr,2336 ; H^2O, 0gr,0429. — Calculé pour $C^{12}H^{11}O^2Br$ (266,92) : C 0/0, 53.95; H 0/0. 4.12. — Trouvé : C 0/0, 54.54; H 0/0, 4.08,

Nous avons obtenu le même produit par la méthode qui conduit du sel de cuivre de l'éther acétylacétique à un α-bromodérivé de ce même éther (16). A une solution chloroformique du sel de cuivre de la cinnamoylacétone, on ajoute très lentement, en agitant énergiquement le mélange, une solution de brome dans le même solvant, jusqu'à disparition de la couleur caractéristique du sel de cuivre. On se débarrasse par filtration du bromure de cuivre formé durant la réaction. Après l'évaporation du $CHCl^3$ on purifie la bromocinnamoylacétone par cristallisation dans l'alcool. On obtient un produit identique à celui qui fut formé par l'action de $C^5H^5N.HBr.Br^2$ sur la cinnamoylacétone.

Analyses. — I. Subst., 0gr,1537; CO^2, 0gr,3029; H^2O, 0gr,0586. — II. Subst. 0gr,1974; AgBr, 0gr,1364. — Calculé pour $C^{12}H^{11}O^2Br$ (266,92) : C 0/0, 53.95; H 0/0, 4.12; Br 0/0, 29.94. — Trouvé : C 0/0, 53.75: H 0/0, 4.21; Br 0/0, 29.40.

En conséquence la structure de la bromcinnamoylacétone est tout à fait sûre. La synthèse du dérivé bromé de la pseudométhysticine suivant la même méthode n'a pas pu être exécutée, vu que nous n'avons pas obtenu le sel de cuivre de la pseudométhysticine. Néanmoins, on peut supposer que, dans le dérivé bromé de la pseudométhysticine, ainsi que dans la cinnamoylacétone, le brome a substitué un hydrogène du groupe méthylénique.

E. Winzheimer (17) suppose que la ψ-méthysticine, trouvée par lui avec la yangonine et la méthystine dans la racine de « *Piper*

(15) V. Lampé et J. Milobedzka, *Bull. de l'Académie des Sciences de Cracovie*, 1913, A, p. 319.
(16) R. Schönbrodt, *Ann.*, 1889, t. **253**, p. 175.
(17) *Archiv. Pharm.*, 1908, t. **246**, p. 338.

methysticum », est un éther éthylique de l'acide pipérinoylacétique. Accessoirement nous nous sommes occupés de la synthèse de cet éther éthylique. Dans ce but nous avons appliqué les mêmes méthodes au moyen desquelles furent synthétisés les éthers méthyliques analogues.

6. *Ether éthylique de l'acide α-pipérinoylacétylacétique.*

Ce produit cristallise très bien dans l'acétone et dans l'alcool. Il forme des aiguilles jaune orange, P. F. 92-94° ; H^2SO^4 conc. dissout les cristaux avec une coloration rouge violet ; la substance dissoute dans l'alcool possède une faible fluorescence. Le $FeCl^3$ colore le sel en solution alcoolique en brun rouge.

Analyse. — Subst., 0gr,1818 ; CO^2, 0gr,4361 ; H^2O, 0gr,0883. — Calculé pour $C^{18}H^{18}O^6$ (330) : C 0/0, 65.45 ; H 0/0, 5.45. — Trouvé : C 0/0, 65.45 ; H 0/0, 5.39.

7. *Ether éthylique de l'acide pipérinoylacétique.*

Cet éther se forme par l'action de l'ammoniaque à 10 0/0 sur le produit décrit dans le n° 6. La réaction dure 12 heures à la temp. ordinaire. Le produit cristallise dans l'alcool en aiguilles colorées d'un jaune plus faible que le produit primitif P. F. 73-75. L'ac. sulfurique conc. dissout les cristaux en formant une solution pourpre violet. La solution alcoolique est colorée par le $FeCl^3$ en brun.

Analyse. — Subst., 0gr,1608 ; CO^2, 0gr, 3946 ; H^2O, 0gr.0805. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O^5$ (288) : C 0/0, 66.66 ; H 0/0, 5.55. — Trouvé : C 0/0, 66.92 ; H 0/0, 65.56.

Selon Winzheimer, la ψ-méthysticine cristallise dans le benzène ou dans l'alcool méthylique en formant des paillettes jaunâtres qui fondent à 113-114°.

(Varsovie. Université, Institut de Chimie Organique.)
Janvier 1927.

N° 4. — Recherche et dosage colorimétriquea du nitrotoluène dans le nitrobenzène (1); par M. Henri MURAOUR.

(2.11.1927.)

On sait que pendant la guerre de grandes quantités de benzène, toluène, xylènes ont été obtenues par distillation fractionnée des pétroles de Bornéo. On obtient ainsi industriellement des mélanges contenant 60 0/0 de carbures aromatiques et 40 0/0 de carbures pétrolifères, mélanges qui sont directement soumis à la nitration.

Par suite d'un fractionnement insuffisant il peut arriver que la séparation des divers carbures aromatiques ne soit pas absolument parfaite, c'est ainsi que nous avons été amené à rechercher un procédé de dosage rapide de traces de toluène dans le mélange

(1) Cette étude a été effectuée en octobre 1915.

benzène-essence. Le procédé ordinairement employé pour le benzène industriel, la distillation fractionnée, est ici inutilisable par suite de la présence des carbures pétrolifères.

La distillation fractionnée du mononitrobenzène obtenu à partir du mélange benzène-essence, ne peut non plus conduire au but par suite de la présence dans le mononitro de traces de dinitrobenzène.

Nous avons, pour résoudre ce problème, étudié une méthode de dosage colorimétrique basée sur les observations suivantes :

1° Le métadinitrobenzène ne se colore pas en présence de soude alcoolique ;

2° Le dinitrotoluène-1.2.4 qui, isolé, ne donne avec la soude alcoolique qu'une coloration faible, donne avec le même réactif *en présence de métadinitrobenzène* une coloration bleue extrêmement intense ;

3° Le dinitrotoluène-1.2.6, qui ne se colore pas avec la soude alcoolique, donne en présence de métadinitrobenzène une coloration rouge.

En nous basant sur ces observations nous opérons de la façon suivante :

5 cc. de la nitrobenzine à analyser sont mélangés avec 20 cc. d'acide sulfurique. On ajoute peu à peu, en maintenant la température vers 40°, un excès de sulfonitrique, par exemple 32 cc. d'un mélange contenant 20 cc. d'acide sulfurique 66° pour 12 cc. d'acide nitrique à 40°Bé. Après quelques minutes on coule dans l'eau pour précipiter les dinitros (métadinitrobenzène et dinitrotoluènes). On extrait à l'éther, lave à l'eau, puis à la soude pour éliminer les produits d'oxydation, puis de nouveau à l'eau. La solution éthérée est finalement étendue à 200 cc. avec de l'alcool On prélève 10 cc. de cette solution que l'on traite par 10 cc. d'une solution saturée de soude alcoolique. (Pour un dosage exact il est préférable d'ajouter avant la soude quelques cc. d'une solution de métadinitrobenzène). La coloration bleue ainsi obtenue est comparée à la coloration donnée par une solution type préparée à partir d'un mélange nitrobenzène + nitrotoluène de composition bien déterminée.

La réaction est remarquablement sensible et la coloration est encore très nette pour une teneur en nitrotoluène inférieure à 0,3 0/0.

La méthode est applicable au dosage du mononitrotoluène contenu dans le mononitrobenzène préparé à partir du benzène du goudron de houille. En effet, la coloration rouge que donne avec la soude alcoolique le dinitrothiophène toujours contenu dans les nitrobenzènes industriels (dinitrothiophène qui n'existe pas dans le nitrobenzène préparé à partir du pétrole de Bornéo) disparaît sous l'action d'un excès de soude alcoolique et il ne subsiste que la coloration due aux derniers dinitrés du toluène.

En dehors du dosage rapide, avec une précision largement suffisante, du nitrotoluène dans la nitrobenzine, cette réaction peut être utilisée.

1° A la recherche du dinitrobenzène dans le nitrobenzène. On ajoute dans ce cas avant la soude alcoolique une solution de dinitrotoluène-1.2.4. La réaction est moins sensible que la précédente

et moins sensible que la réaction à la soude en présence d'acétone;

2° A la recherche et au dosage de traces du dinitrotoluène dans le nitrotoluène en introduisant, avant la sonde alcoolique, une solution de métadinitrobenzène. Grâce à cette addition de métadinitrobenzène il est possible de déceler le dinitrotoluène dans des mononitros qui, avec la soude alcoolique employée seule, ne donnent pas de trace de coloration.

Remarques. — Les faits ci-dessus énumérés démontrent :

1° Que des dérivés nitrés, qui, pris isolément, ne se colorent pas par la soude alcoolique peuvent, une fois mélangés. donner naissance à une coloration intense;

2° Que la coloration prise par un dérivé nitré peut se modifier considérablement en présence d'un autre dérivé nitré ne se colorant pas lui-même par la soude alcoolique.

Ces faits. dont il serait intéressant de poursuivre l'étude théorique, montrent que dans le dosage colorimétrique d'un dérivé nitré il est nécessaire de tenir compte de l'influence de tous les dérivés nitrés présents, de ceux même qui. pris isolément, ne donnent naissance sous l'influence de la soude alcoolique, à aucune coloration.

N° 5. — La réaction de l'aniline sur la vanilline; par MM. P. CARRÉ et P. BARANGER.

(17.11.1927.)

Lorsqu'on prépare la vanilline en oxydant l'isoeugénol au moyen du nitrobenzène, ce dernier se trouve en majeure partie réduit à l'état d'aniline. Au cours de recherches sur ce mode d'oxydation de l'isoengénol, nous avons été conduits à examiner les produits de la réaction de l'aniline sur la vanilline.

Cette réaction peut donner selon les conditions :

1° La *Vanilline-aniline* $C^6H^3(CHOH.NH.C^6H^5)_1(OCH^3)_3(OH)_4$;

2° La *Vanillydène-aniline* $C^6H^3(CH{=}N.C^6H^5)_1(OCH^3{}_3)(OH)_4$, cette seconde substance seule, ayant déjà été décrite par F. Noelting (*Ann. Ch. Phys.* (8), t. **19**, p. 537).

Les chlorhydrates correspondant à chacune de ces bases ont aussi été obtenus.

I. *Vanilline-aniline*. — La vanilline-aniline se forme lorsqu'on chauffe très légèrement la vanilline pure (15 gr.) avec une proportion équimoléculaire d'aniline (10 gr.), jusqu'à liquéfaction du mélange. Après refroidissement, la matière solidifiée est purifiée par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des petits cristaux jaunes, F 155-156° (déc.), répondant à la composition $C^{14}H^{15}NO^3$. Trouvé : C 0/0, 68,1; H 0/0, 6,38. — Calculé : C 0/0, 68,5; H 0/0, 6,1.

Ce composé, chauffé à 115°, perd une molécule d'eau (7,1 0/0 environ de son poids) et laisse la vanillydène-aniline.

Son *chlorhydrate* s'obtient lorsqu'on chauffe quelques minutes au bain-marie 5 gr. de vanilline avec 4 gr. d'aniline et 4 gr. d'acide chlorhydrique additionné de son volume d'eau. Après cristallisation dans l'alcool légèrement chlorhydrique il forme des paillettes jaune

d'or, F. 143° (déc.) et contenant 12,65 0/0 de Cl, calculé ponr $C^{14}H^{15}NO^3.HCl$, 12,6 0/0.

Ce même chlorhydrate se forme par dissolution an bain-marie de la vanillydène-aniline (3 gr.) dans l'acide chlorhydrique à 18 0/0 ; il cristallise par refroidissement.

II. *Vanillydène-aniline.* — La vanillydène-aniline s'obtient, ainsi que l'a déjà montré F. Noelting (*loc. cit.*) en chauffant quelques minutes au bain-marie, des proportions équimoléculaires de vanilline et d'aniline en solution dans l'alcool ordinaire. Elle se forme aussi quand on déshydrate la vanilline-aniline par la chaleur. La substance, purifiée par cristallisation dans l'alcool, forme des lamelles jaune clair, F. 156-157° (au lieu de 152-153° donné par F. Noelting). Son analyse correspond bien à la composition $C^{14}H^{13}NO^2$. Trouvé : C 0/0, 74,1 ; H 0/0, 6. — Calculé : C 0/0, 74; H 0/0, 5,73.

Le *chlorhydrate* correspondant est obtenu en traitant par l'acide chlorhydrique gazeux la solution de vanillydène-aniline dans le benzène. Il se dépose une poudre cristalline, F. 177° (déc.), contenant 13,1 0/0 de Cl; calculé pour $C^{14}H^{13}NO^2,HCl$, 13,4 0/0.

Les deux chlorhydrates, celui de vanilline-aniline, et celui de vanillydène-aniline, sont décomposés par la chaleur en donnant naissance à une substance, F. 196-198°, dont la nature n'a pas été déterminée.

La vanilline-aniline et la vanillydène-aniline sont facilement hydrolysées par l'acide chlorhydrique dilué et par les alcalis aqueux.

N° 6. — Préparation de quelques éthers-oxydes cyclohexanoliques. Obtention de tétrabenzylcyclohexanones; par MM. R. CORNUBERT et H. LE BIHAN,

(23.11.1927.)

L'allylation d'une γ-méthylcyclohexanone nous ayant fourni des produits anormaux d'alcoylation alors que la sodation à l'amidnre s'était poursuivie de la façon la plus régulière, nous avons examiné les produits obtenus et avons ainsi isolé l'oxyde de γ-méthylcyclohexyle et d'allyle. La cétone utilisée contenait en effet du γ-méthylcyclohexanol; la sodation de ce dernier à l'amidure se présentait donc comme une opération aisée.

A notre grand étonnement nous avons en vain cherché dans la littérature l'emploi de l'amidure de sodium comme agent de sodation des cyclohexanols. Par contre, nous y avons trouvé que M. Brunei (1) et M[lle] Cauquil (2) donnent la sodation du cyclohexanol au sodium comme une opération difficile; nous y avons vu également que MM. Senderens et Aboulenc (3) ont préparé des oxydes de cyclohexyle et de benzyle par déshydratation catalytique des alcools en présence d'acide sulfurique. De plus, depuis

(1) BRUNEL, *Bull. Soc. chim.* (3), 1905, t. 33, p. 271.
(2) M[lle] CAUQUIL, *Thèse de Doctorat*, Montpellier, 1926, p. 50.
(3) SENDERENS et ABOULENC, *C. R.*, 1926, t. 183, p. 830.

que nous avons indiqué le principe de notre méthode (4), MM. Locquin et Corchez (5) ont préparé l'oxyde de cyclohexyle et de méthyle avec un rendement de 80 0/0 par action du sulfate de mélbyle sur le cyclohexanolate de magnésium.

Cette méthode à l'amidure nous a permis d'obtenir des oxydes de cyclohexyle et de méthyle, d'allyle, de benzyle. Lorsqu'à un cyclohexanol dissous dans l'éther anhydre, on ajoute la quantité calculée d'amidure de sodium finement broyé, la réaction n'est pas aussi vive que dans le cas des cyclohexanones (6), mais on voit rapidement, avec les termes inférieurs (cyclohexanol et dérivés monométhylés), apparaître un abondant précipité, et il y a même prise en masse lorsque la quantité d'éther utilisée n'est pas suffisante (7).

L'alcoylation d'un cyclohexanol sodé se présente de façon variable avec l'agent d'alcoylation utilisé; tandis que dans les cas étudiés le sulfate diméthylique donne immédiatement, avec d'excellents rendements, un éther-oxyde pour ainsi dire pur, la préparation des éthers-oxydes allyliques et benzyliques est moins aisée. Les éthers oxydes méthyliques et benzyliques se séparent sans difficulté de l'alcool non entré en réaction par simple distillation fractionnée, les éthers-oxydes méthyliques passant environ 20 degrés au-dessous du point d'ébullition de l'alcool générateur (8), les éthers-oxydes benzyliques environ 100 degrés au-dessus. Par contre les éthers-oxydes allyliques ont sensiblement le même point d'ébullition que le cyclohexanol correspondant si bien que toute séparation de ces deux catégories de corps est impossible et que le rendement ne peut être établi que par une analyse.

Nous avons ainsi préparé les éthers-oxydes suivants (9) :

I. — *Oxyde de méthyle et de cyclohexyle.*

40 gr. de cyclohexanol « pur » ont donné 41 gr. d'éther-oxyde brut qui ont conduit à 30 gr. de produit pur passant à 132,5-133°

(4) *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 140.

(5) Locquin et Corchez, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 997.

(6) Nous avons pu observer que si le cyclohexanol utilisé contient un peu de cyclohexanone, l'action de l'amidure de sodium se porte d'abord sur cette dernière (voir en particulier la benzylation du cyclohexanol). Il y a là une nouvelle méthode de caractérisation de petites quantités de cyclohexanone dans le cyclohexanol.

(7) Comme nous le montrerons dans un autre mémoire, cette prise en masse ne se produit plus lorsqu'on traite des cyclohexanols plus alcoylés, c'est-à-dire qu'on observe ici un phénomène identique à celui connu pour les cétones. Nous poursuivons en effet en ce moment l'étude des propriétés des cyclohexanones et hexanols aussi alcoylés que possible.

(8) Cette propriété permet de déceler de petites quantités de cyclohexanol dans la cyclohexanone. Le fractionnement du produit méthylé donne des têtes (éventuellement quelques gouttes) passant à 135-140°, tandis que la cétone méthylée distille de 160 à 167°. La portion de tête a une odeur fraîche tout à fait caractéristique.

(9) Pour tous détails, consulter la thèse de doctorat de M. H. Le Bihan, Nancy, juillet 1927.

soit 134,5-135° (c) (M. Brunei donne 135). C'est un liquide mobile, très volatil, d'odeur forte assez agréable. *Constantes* $d_{14,5} = 0,8860$, $n_D^{14,5} = 1,4390$, R. M. calc. p. $C^7H^{14}O$ 33,9 tr. 33,8.

II. — *Oxyde de méthyle et de γ-méthylcyclohexyle.*

35 gr. de γ-méthylcyclohexanol ont fourni 37 gr. d'éther-oxyde brut dont on a obtenu 25 gr. de produit pur. C'est un liquide mobile, très volatil, d'odeur forte et agréable à tendance menthée. distillant à 149° soit 151° (c) sous la pression atmosphérique. *Analyse* tr. H 0/0, 12,54; C 0/0, 74,63; th. p. $C^8H^{16}O$: H 0/0, 12,50; C 0/0, 75,00. *Constantes* $d_{20,5} = 0,8612$: $n_D^{20,5} = 1,4321$ R. M. calc. 38,6 tr. 38,6.

III. — *Oxyde d'allyle et de cyclohexyle.*

Le chlorure d'allyle a très mal réagi et, même avec le bromure, il nous a fallu faire deux traitements successifs pour avoir un produit donnant une combustion acceptable. La première allylation au bromure avait donné un mélange de 40 0/0 d'éther-oxyde et de 60 0/0 d'alcool. Cet éther-oxyde, qui bout à 83-84° sous 38 mm. est un liquide mobile, volatil, d'odeur forte assez agréable. *Analyse* tr. H 0/0, 11,54, 11,54; C 0/0, 76,78, 76,91; th. p. $C^9H^{16}O$: H 0/0, 11,43; C 0/0, 77,14; th. p. alcool H 0/0, 12.00; C 0/0, 72,00.

Pour cette préparation, nous avons utilisé un cyclohexanol commercial déclaré « pur ». Or, à côté de cet éther-oxyde nous avons trouvé une petite quantité d'un produit passant à 155-158° sous 18 mm. L'analyse nous a montré que ce corps répondait sensiblement à la formule : $C^{15}H^{22}O$: tr. H 0/0, 10,34, 10,27; C 0/0, 81,90, 82,18; th. H 0/0, 10,02; C 0/0, 82,57. En s'appuyant sur les résultats obtenus à propos de la benzylation de ce cyclohexanol, le corps ainsi obtenu serait une triallylcyclohexanone plus ou moins pure et non pas l'allylcyclohexylidènecyclohexanone de même composition centésimale. La triallylcyclohexanone passe à 150-151° sous 18 mm. (10) et a pour indice de réfraction à 18° (D): 1,4938; elle ne donne pas d'oxime. Le produit ainsi isolé n'a pas donné d'oxime et avait pour indice de réfraction à 18° (raie D) 1,4967. Par contre, mais avec la plus grande difficulté et avec un très mauvais rendement, nous avons obtenu une semicarbazone fondant à 180°.

IV. — *Oxyde d'allyle et d'α-méthylcyclohexyle.*

Une première alcoylation au bromure d'allyle a donné un mélange de 60 0/0 d'éther-oxyde et de 40 0/0 d'alcool. Un deuxième traitement a conduit à un produit dont l'analyse a été correcte. C'est un liquide mobile, volatil, d'odeur forte peu agréable, bouillant à 69-70° sous 15 mm. *Analyse* tr. H 0/0, 12,04; C 0/0, 77,61; th. p. $C^{10}H^{18}O$ H 0/0, 11,68; C 0/0, 77,92; th. p. alcool H 0/0, 12,38, C 0/0, 73,68.

(10) R. Cornubert, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1900; *Ann. chim.* (9), 1921, t. 16, p. 141.

V. — *Oxyde d'allyle et de γ-méthylcyclohexyle.*

Un premier essai au chlorure a conduit à un mélange contenant 20 0/0 d'éther-oxyde. Avec le bromure, deux traitements successifs ont encore été nécessaires, le premier ayant donné un mélange à parties égales d'éther-oxyde et d'alcool. C'est un liquide mobile, volatil, à odeur forte et agréable, à tendance anisée, bouillant à 70° sous 18 mm. *Analyse* tr. H 0/0, 11,74; C 0/0, 77,56; th. p. $C^{10}H^{18}O$ H 0/0, 11,68; C 0/0, 77,92; th. p. alcool H 0/0, 12,38; C 0/0, 73,68.

VI. — *Oxyde de benzyle et de cyclohexyle.*

Un traitement au chlorure de benzyle a donné un rendement de 20 0/0 environ en produit brut; le bromure, par une seule opération a fourni l'éther-oxyde cherché avec un rendement de 60 0/0 environ en produit brut. *Constantes*: $Eb_{37} = 165°,5\text{-}166°,5$, $d_{20} = 0,9941$. $n_D^{20} = 1,5178$; R. M. calc. p. $C^{13}H^{18}O$ 3 |= 58,1 tr. 57,9 (MM. Senderens et Aboulenc donnent $Eb_{50} = 182\text{-}183°$. $d_{15} = 1,008$). C'est un liquide mobile, sans volatilité particulière, présentant l'odeur des combinaisons benzylidéniques brutes.

Le cyclohexanol utilisé par nous était un cyclohexanol commercial « pur » fondant à 11°. En traitant 50 gr. de ce cyclohexanol (dilué dans 750 cc. d'éther anhydre) nous avons isolé, à côté de cet oxyde de cyclohexyle et de benzyle, 6gr,5 d'un produit de point d'ébullition supérieur à 360° sous 15 mm., fondant à 174° soit 178° (c), inodore, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans le benzène, peu soluble dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool bouillant; la purification en a été faite par cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzène. L'analyse a montré que cette substance est très peu riche en oxygène : tr. H 0/0, 7,51, 7,42 : C 0/0, 88,81, 88,88. Une détermination de poids moléculaire a donné le nombre 465 (mat. : 0gr,2813; benzène; 12gr,58, $\Delta t = 0°,21$). Nous avons alors pensé que ce corps pouvait être la tétrabenzylcyclohexanone $C^{34}H^{34}O$ H 0/0, 7,42; C 0/0, 89,02; P. M. 458; c'était effectivement cette substance.

Préparation de l'α-tétrabenzylcyclohexanone. — 10 gr. de cyclohexanone ont été dissous dans 500 cc. d'éther anhydre (11) et traités par 20 gr. d'amidure de sodium finement broyé, soit un peu plus de 4 atomes de sodium pour 1 molécule de cétone; à froid il n'y a pas eu la moindre réaction, mais la sodation s'est poursuivie régulièrement par une ébullition de plusieurs heures. On a alors traité par 75 gr. de bromure de benzyle. La réaction a été violente; après plusieurs heures d'ébullition on a traité par l'eau; il ne restait pour ainsi dire plus d'amidure de sodium. Un abondant précipité cristallin a subsisté qui, après essorage, dessiccation et cristallisation dans un mélange d'alcool et de benzène, a fondu à 174°; le point de fusion à l'épreuve du mélange avec le corps précédemment isolé a donné le même nombre. De la solution éthérée, une nouvelle

(11) De façon à avoir une solution très diluée de concentration comparable à celle connue pour la cétone soupçonnée dans le cyclohexanol, et de manière à éviter toute action de condensation de la part de l'amidure de sodium (R. Cornubert, *C. R.*, 1927, t. 184, p. 1258).

qnantité de tétrabenzylcyclohexanone a été isolée. Cette dernière a été obtenue avec un excellent rendement.

Un essai à l'aldéhyde benzoïque, réalisé avec le cyclohexanol mis en œuvre, sous l'influence du méthylate de sodium, nous a confirmé la présence de cyclohexanone dans notre matière première. Cette méthode à l'aldéhyde benzoïque et la méthode à l'amidure, ont donné respectivement des teneurs de 2,6 et 2,8 0/0 en cyclohexanone, soit environ 3 0/0.

VII. — *Oxyde de benzyle et de γ-méthylcyclohexyle*.

Un essai au chlorure n'a donné qu'un rendement de 20 0/0. Avec le bromure 25 gr. de γ-méthylcyclohexanol ont donné 25 gr. d'éther-oxyde brut qui, par redistillation, ont fourni 17 gr. d'un liquide mobile passant à 153°,5–154° (c) sous 17 mm., sans volatilité particulière, présentant également l'odeur des combinaisons benzylidéniques brutes Les constantes trouvées pour ce corps $d_{18} = 0{,}9681$, $n_D^{18} = 1{,}5090$, R. M. tr. 62,9, calc. p. $C^{14}H^{20}O$, 3 |= 62,7, n'étant pas celles indiquées par MM. Senderens et Aboulenc (*loc. cit.*) ($Eb_{50} =$ 190°,5-191°.5 $d_4^{15} = 1{,}001$) nous avons procédé à l'analyse du corps obtenu et avons eu les résultats suivants : H 0/0, 9,85 ; C 0/0, 82,00 calc. p. $C^{14}H^{20}O$: H 0/0. 9,80; C 0/0, 82,35. Il semble donc que l'éther-oxyde préparé par MM. Senderens et Aboulenc soit l'isomère géométrique de notre éther-oxyde ou soit un mélange d'isomères en proportions nettement différentes.

A côté de ces 25 gr. d'oxyde de benzyle et de γ-méthylcyclohexyle, nous avons obtenu un résidu de 4 gr. de point d'ébullition très élevé dont nous avons isolé une substance solide, incolore, présentant sensiblement les mêmes solubilités que la tétrabenzylcyclohexanone et fondant à 179°,5-180° soit 184° (*c*). Il était à prévoir que ce corps devait être la γ-méthyl-α-tétrabenzylcyclohexanone.

Synthèse de la γ-méthyl-α-tétrabenzylcyclohexanone. — En nous plaçant dans les conditions précédemment indiquées pour la cyclohexanone, nous avons reproduit ce corps avec un excellent rendement à partir de la γ-méthylcyclohexanone; il a fondu à l'épreuve du mélange à 179° (n. c). *Analyse* tr. H 0/0, 7.57; C 0/0, 89,17; th. p. $C^{35}H^{36}O$: H 0/0, 7,62; C 0/0, 88,98. Le γ-méthylcyclohexanol commercial utilisé contenait donc une petite quantité de cétone.

Conclusions.

Des éthers-oxydes cyclohexanoliques peuvent être obtenus par sodation à l'amidure de sodium et alcoylation subséquente.

La tétrabenzylation des cyclohexanones est possible, et peut être réalisée en une seule opération, en diluant fortement la cétone conformément à de précédents résultats (11). Nous nous proposons d'étudier les propriétés de ces tétrabenzylcyclohexanones.

La méthode de sodation à l'amidure de sodium permet de déceler une petite quantité de cyclohexanone dans le cyclohexanol (par benzylation) et une petite quantité de cyclohexanol dans la cyclohexanone (par méthylation).

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 7. — Sur les aminoxydes des alcaloïdes (IV). Transformation du N-oxyde de scopolamine en un dérivé quaternaire scopinium; par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(21.9.1927.)

Dans une de nos notes précédentes (1), nous avons établi que l'action de H^2O^2 sur les alcaloïdes du groupe du tropane provoquait, à côté de la formation de l'aminoxyde, une hydrolyse de la fonction éther sel, hydrolyse d'autant plus accentuée que le noyau alcaloïdique était moins basique.

Dans le cas de l'atropine et surtout de la scopolamine, cette saponification pouvait porter sur plus de 20 0/0 de l'alcaloïde mis en œuvre, à en juger par la quantité d'acide tropique formé. Aussi nous attendions-nous à isoler des eaux-mères de l'oxyde de scopolamine un sel de la base saponifiée ou de son N-oxyde.

En réalité, après avoir éliminé la majeure partie de l'oxyde de scopolamine sous forme de son bromhydrate peu soluble, nous avons trouvé dans les dernières eaux-mères, à côté du bromhydrate du N-oxyde de scopoline, un produit n'ayant aucun caractère d'aminoxyde, et qui ne répondait cependant en rien aux propriétés d'un sel de scopoline ou de toute autre base analogue.

Le composé que nous avons isolé a pour formule $C^8H^{12}O^2NBr$.

De réaction neutre au tournesol, il possède tous les caractères d'un bromure quaternaire. Traité à froid par les carbonates alcalins ou les alcalis, il précipite comme tel et ne libère aucune base soluble dans l'éther. Seul l'oxyde d'argent humide le décompose à froid, mettant en liberté une base forte très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, très instable, et qui se dégrade rapidement sous l'action de la chaleur.

La genèse et la formule de ce sel ne peuvent s'expliquer que par la formation d'un éther interne entre l'alcool secondaire de la base saponifiée et l'un des oxhydryles de l'hydrate d'aminoxyde :

CH — H³C–N(ŌH)(ŌH) HOCH — CH ⟶ CH — H³C–N—O—CH, ŌH — CH

La fonction quaternaire de l'azote serait donc déterminée dans ce cas par 3 radicaux carbonés et par un groupement éther -O-CH<.

La formation d'un pareil composé illustre nettement le caractère quaternaire de la fonction amiaoxyde elle-même, sur lequel nous avons insisté dans nos mémoires précédents (2) : mais tandis que dans les hydrates d'aminoxyde, d'une manière générale, les deux

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. 39, p. 1147.
(2) *Loc. cit.*, p. 1154.

oxhydryles, de polarité différente, se neutralisent mutuellement pour former le N-oxyde véritable, la proximité d'une fonction alcoolique, avec laquelle l'oxhydryle peut réagir, provoque l'élimination de H^2O entre ces deux groupements, et permet de mettre ainsi en évidence la nature basique du second oxhydryle. La base quaternaire formée fixe immédiatement le groupement acide pour donner un sel neutre.

On peut d'ailleurs représenter ce processus par une simple transposition de la copule tropyle à l'azote, avec formation simultanée d'un pont oxydique entre cet azote et le carbone alcoolique :

H^3C-N=O   CH   ROCO → H^3C-N-O—   CH   ROCO

→ H^3C-N——O——CH   OCOR

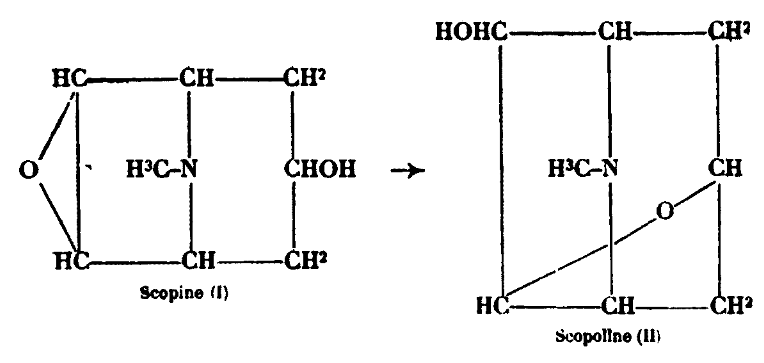
Cette transposition paraît en effet se produire sans qu'on puisse au préalable saisir de processus d'hydrolyse, car c'est bien le tropate de la base quaternaire qui se forme tout d'abord au cours de la réaction. Par addition de HBr, on déplace simplement l'acide tropique : on arrive ainsi à isoler le bromure sous forme d'un sel cristallisé.

Mais si la structure générale de oe composé éther-ammonium ressort avec évidence de ses propriétés aiusi que de sa genèse à partir de la scopolamine, il n'en est pas de même de la position du pont oxydique.

On sait en effet, que ia saponification de la scopolamine peut conduire à deux bases isomères : la *scopine* isolée par Willstaetter (3) par hydrolyse de la scopolamine à 30°, dans un milieu de $p_H = 9$, base instable, inactive et de structure symétrique, et la *scopoline*, en laquelle la scopine se transforme très rapidement à chaud, surtout en milieu alcalin, base racémique, asymétrique, dédoublée par King (4) en ses composantes optiques.

On admet avec ces auteurs, et après les ingénieuses recherches de Gadamer et de Hess, que la scopine répond au schéma I, et la scopoline, par transposition du pont oxyde d'éthylène en oxyde de butylène, au schéma II :

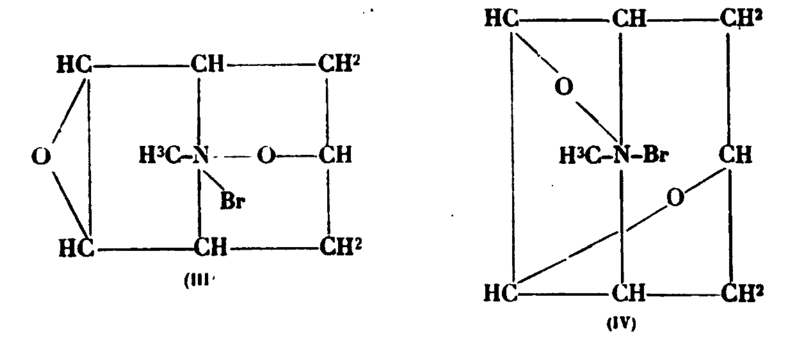
(3) WILLSTAETTER, *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 1080.
(4) KING, *J. of chem Soc.*, 1919, t. 115, p. 476.



Scopine (I)

Scopoline (II)

Notre dérivé répond-il à la forme scopique (schéma III), comme la scopolamine elle-même, ou dérive-t-il de la scopoline (schéma (IV)?



(III)

(IV)

Sans pouvoir asseoir notre hypothèse sur des bases irréfutables, nous pensons cependant que notre composé doit être représenté par une configuration symétrique, scopique (III) et l'avons en conséquence dénommé *scopinium*.

Le mode même de préparation de ce corps, conduite à la température ambiante, en milieu sensiblement neutre, sans intervention d'alcali ni d'acide fort, nous place en effet dans des conditions très voisines de celles dans lesquelles Willstaetter obtenait la scopine.

De plus nous verrons que les dérivés obtenus par réduction et par dégradation du bromure de scopinium apportent de nouveaux arguments qui militent en faveur d'une configuration scopique.

Réduction du bromure de scopinium : ψ-scopine.

Les sels de scopinium ne sont pas réduits par un courant de SO^2, et cette première constatation nous avait déjà fait pressentir qu'ils n'avaient rien d'un véritable aminoxyde. Mais ils sont très facilement réduits par l'hydrogène naissant (Zn + HCl ou NaHg) dont ils fixent exactement une molécule, en se transformant en un bromhydrate d'une nouvelle base, de même formule centésimale

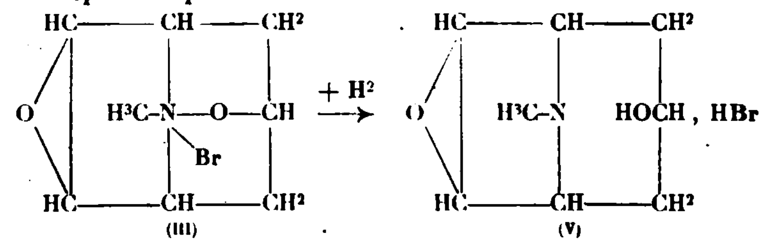
$C^8H^{13}O^2N$ (*), que la scopine et la scopoline, et qui en diffère cependant par toutes ses propriétés physiques.

Comme ses deux isomères, cette nouvelle base est tertiaire, car elle donne avec une molécule de CH^3I un iodométhylate $C^8H^{13}ON^2CH^3I$, et avec H^2O^2 un aminoxyde $C^8H^{13}O^2NO$. Elle possède également une fonction alcool et fournit des dérivés O-acylés.

Très stable à l'action des alcalis, elle reste inaltérée après ébullition prolongée avec des solutions concentrées de potasse ou d'amylate de soude. Elle est inactive à la lumière polarisée et contrairement à la scopoline, elle est indédoublable par cristallisation fractionnée de son *d*-tartrate.

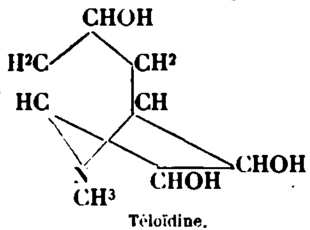
On a donc tout lieu d'attribuer à cette base une structure symétrique et de la considérer comme un diastéréoisomère de la scopine. Aussi l'avons-nous appelée *ψ-scopine*.

Le passage du bromure de scopinium à la ψ-scopine (V) peut être représenté par le schéma suivant :



Tous ses sels sont très bien cristallisés et diffèrent à la fois des sels correspondants de la scopine et de la scopoline, ainsi que l'indique le tableau ci-contre.

En considérant la scopine comme un éther-oxyde interne dérivant de la téloidine, nous voyons que, si cette dernière peut exister sous 8 formes géométriques isomères, suivant la position respective des 3 oxhydryles, en avant ou en arrière d'un plan de référence, 4 de ces formes, celles où les 2 OH du pont glycolique sont respectivement en position *cis* l'un par rapport à l'autre, peuvent donner naissance à 4 dérivés isomères de configuration scopique (V-VIII) :



Téloïdine.

(*) Nous avions également envisagé une formule pinaconique $[C^8H^{14}O^2N]^2$ dans le genre de la tropine-pinacone décrite par Willstaetter (*D. ch. G.*, 1898, p. 1672), mais l'obtention de notre base par réduction en milieu alcalin ainsi que toutes ses propriétés, notamment sa grande solubilité dans l'eau et son éthérification facile par les acides, nous ont fait écarter cette hypothèse.

	Scopoline	Scopine	Ψ-Scopine
Base	109°-110°	76°	125°-126°
Chlorhydrate	282°-283°		257°
Bromhydrate	280°		250°
Picrate	236°	231°	234°
Tartrate de *l*-scopoline — de *d*-scopoline	173° 168°		180°-181°
Chloraurate	235°,7 (*)	216°	240°
Chloroplatinate	203°	219°	223°
Iodométhylate	au-dessus de 250° (Hess)		249°
N-oxyde	hydraté, 129° anhydre **, 244°		213°
Bromhydrate de N-oxyde	191°		192°
Chlorhydrate de N-oxyde	192°		185°
Picrate de N-oxyde	205°		210°

(*) Le point de fusion de 220°, indiqué par Wellstaetter, est erroné (Cf. Hess, *D. ch. G.*, 1918, t. 51, p. 1015).

** Lorsqu'après élimination de toute trace de H^2O^2, on recristallise le N-oxyde de scopoline, on obtient des prismes très hygroscopiques, fondant à 244°, très solubles dans l'alcool et l'acétone et dont les sels ont alors des points de fusion plus élevés que ceux que nous avons indiqués dans notre mémoire précédent : bromhydrate, 191° au lieu de 180°; chlorhydrate, 192° au lieu de 171°; picrate, 204-205° au lieu de 200°.

HO-C-H / H^2C / CH^2 / HC / CH / O / N / HC / CH / CH^3

(V)

H-C-OH / H^2C / CH^2 / HC / CH / N / CH / CH / CH^3 / O

(VI)

La scopine de Willstaetter s'isomérisant très rapidement en scopoline (IX) il est naturel de n'envisager pour cette base que le schéma VII dans lequel le pont oxydique est en *cis* par rapport à

H-C-OH
H²C CH²
HC CH O
N CH CH
CH³

(V'I)

H-O-C-H
H²C CH²
HC CH
N CH CH
CH³ O

(VIII)

l'OH alcoolique :

H-C-OH
H²C CH²
HC CH O
N CH CH
CH³

(VII)

→

H-C——O
H²C CH²
HC CH
OH
N CH C
CH H

(IX)

Le schéma V conviendrait au coutraire à la ψ-scopine (*).

Afin de mieux rendre compte des transpositions et éthérifications internes dont le noyau de la scopolamine est le siège, mettons en évidence par une configuration stérique les trois surfaces (**) principales de cette molécule :

1° La surface enveloppant le groupement pyrrolidique (1) ;

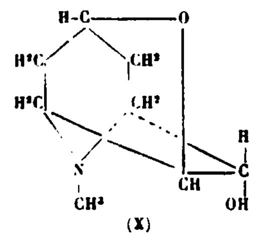
—HC——CH—
—HC CH—
N
CH³

(I)

CH——CH
N
CH³

(II)

(*) Au schéma IX de la scopoline correspondrait également un diastéréoisomère X.



(X)

C'est cette formule qu'il faudrait attribuer à notre nouvelle base, si contrairement aux arguments que noua développons, il se démontrait que ce dérivé possède une structure asymetrique.

(**) Pour ne pas préjuger de la réalité géométrique, nous préférons le mot surface au mot plan ordinairement employé.

2° En avant d'elle, la surface enveloppant le groupement pipéridique et qui a, avec la précédente, une partie commune comprenant les termes (II).

3° Le plan du pont oxydique (cette dernière surface peut être dénommée plan puisqu'elle n'est caractérisée que par 3 points).

La formation d'un oxyde interne en δ, dans la scopoline, nous oblige à placer le pont oxydique en avant de la surface pyrrolidique, de manière à l'orienter vers l'oxhydryle alcoolique. Comme il est peu vraisemblable que ce groupement subisse de rotation au cours des réactions qui donnent naissance au tropate quaternaire et à notre nouvelle base, nous nous considérons en droit d'écrire dans tous ces corps l'oxygène oxydique en avant de la surface pyrrolidique.

Dans la scopiue, pour la raison sus-indiquée, nous figurons évidemment le OH alcoolique en arrière de la surface pipéridique.

La ψ-scopine est alors représentée par la configuration inverse, l'oxhydryle-alcoolique en avant (voir schémas p. 86).

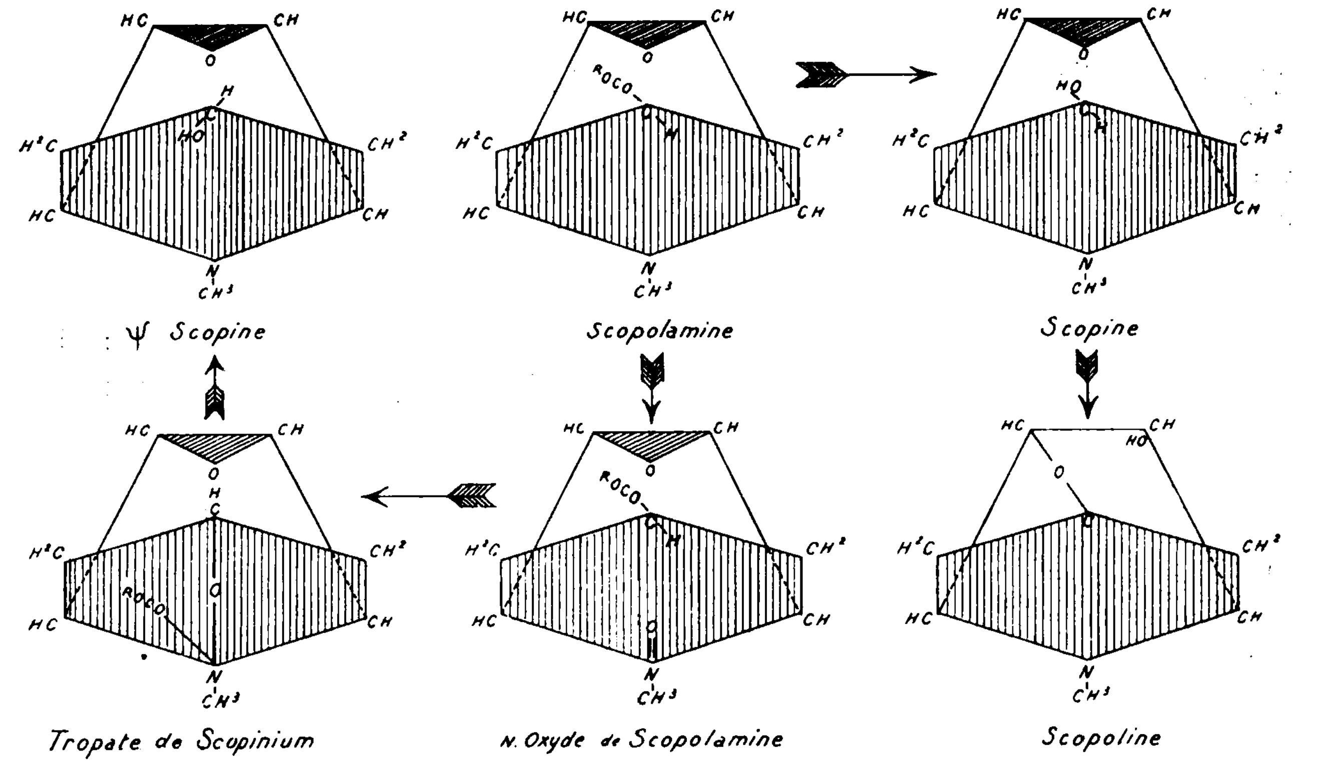
Pour expliquer maintenant la formation de cette ψ-scopine à partir du N-oxyde de scopolamine qui contient un groupement scopique vrai, il faut admettre que la liaison interne qui, dans le sel scopinium, vient unir à l'azote oxydique le groupement alcoolique, fait subir à ce dernier une torsion en deçà de sa position d'équilibre : aussi lorsque par réduction, on régénère la fonction alcool, celle-ci ne revient plus à sa première position [*cis* par rapport au pont oxydique], mais continue son mouvement de rotation jusqu'à une position d'équilibre plus stable, ce qui l'amène en *trans*.

Cette manière de concevoir cette réaction est en parfaite conformité avec l'hypothèse que nous avons émise au sujet de la formation même du tropate de scopinium, la transposition de la copule tropyle à l'azote étant nécessairement suivie d'une rotation du carbone alcoolique pour former l'éther interne.

La rotation d'un groupement alcoolique en passant par le stade cétone, est un phénomène fréquent et bien connu : on transforme ainsi aisément, par l'intermédiaire de la tropinone (XII), la tropine (XI) en pseudotropine (XIII) :

```
CH²———CH———CH²                    CH²———CH———CH²
|      |      |                    |      |      |
|   H³C–N    HCOH     ——→          |   H³C–N     CO      ——→
|      |      |       + O          |      |      |       + H²
CH²———CH———CH²                    CH²———CH———CH²
      (XI)                               (XII)

            CH²———CH———CH²
            |      |      |
            |   H³C–N    HOCH
            |      |      |
            CH²———CH———CH²
                 (XIII)
```



Hachures verticales : Surface antérieure pipéridique.

Hachures obliques : Plan transversal oxydique.

C'est en quelque sorte, à une réaction analogue que nous devons le passage de la scopine à la ψ-scopine par l'intermédiaire du N-oxyde et du sel scopinium ; on pourrait en effet considérer le groupement :

—N—O—Cil

du sel scopinium comme tautomère d'une cétone :

—N-H CO

dont la réduction fournirait la base pseudo.

Dégradation du bromure de scopinium en aldéhyde m-oxybenzoique.

La base scopinium est, nous l'avons dit, très instable à la chaleur ; il suffit de chauffer une solution de bromure de scopinium avec de la soude, ou même du carbonate de soude pour constater un vif dégagement de méthylamine. La réaction est encore plus nette lorsqu'on fait agir, en quantité calculée, l'oxyde d'argent humide sur le bromure : la solution de la base quaternaire dégage, dès qu'on la chauffe, NH_2CH_3.

Il se forme en même temps un produit neutre, désazoté, très soluble dans l'éther, soluble dans les alcalis, insoluble dans les carbonates, réduisant facilement le nitrate d'argent ammoniacal en se transformant en un composé acide.

Toutes ces propriétés révèlent à la fois une fonction phénol et une fonction aldéhyde. L'analyse de cet oxyaldéhyde que l'on obtient très facilement à l'état cristallisé, répond à la formule $C_7H_6O_2$. Son point de fusion, la faible coloration violette qu'il donne avec Fe_2Cl_6, sa semicarbazone fondant à 199°, son dérivé tétrabromé (F. 117°), son oxydation en acide métaoxybenzoïque nous ont permis de l'identifier complètement avec l'*aldéhyde méta-oxybenzoïque*.

Cette dégradation du bromure de scopininium en NH_2CH_3 et $C_6H_4(OH)_{[1]}CHO_{[3]}$ n'est pas univoque : on n'isole en effet que près de 40 0/0 de la quantité théorique de méthylamine et autant d'oxyaldéhyde. On obtient, à côté d'autres produits polymérisés, une assez grande proportion de ψ-scopine, vraisemblablement par transposition de l'éther interne, de la base quaternaire en N-oxyde

d'alcamine et perte de l'oxygène aminoxydiqne :

```
        HC———CH———CH²
       /|     |    |
      O |  H³C-N-O——CH      →
       \|     |\
        |     | OH
        HC———CH———CH²
```

Base scopinium.

```
 HC————CH——————CH²            CH————CH————CH²
 /|     |    /   |            /|     |     |
O |  H³C-N=O   HOCH    →     O |  H³C-N   OHCH
 \|     |        |            \|     |     |
 HC————CH———————CH²            CH————CH————CH²
```

N-oxyde de Ψ-Scopine. Ψ-Scopine.

Mais il est ua point sur lequel nous devons insister : c'est qu'*il ne se forme, au cours de la dégradation, qu'un seul oxyaldéhyde : l'aldéhyde m-oxybenzoïque*, à l'exclusion des isomères ortho et para. Ce point nous paraît d'une grande importance pour étayer la configuration scopinium et écarter le schéma scopoliuium.

Considérons en effet, à priori, d'après leurs formules de constitution, ce que peuvent donner par désazotation ces deux bases quaternaires (voir schemas ci-dessous p. 90). Les considérations de diastéréo-isomérie ne jouant plus dans ce cas, nous reviendrons, pour simplifier, aux figures planes usuelles.

Soit d'abord la base scopinium (III) : la rupture des 3 liaisons qui unissent l'azote quaternaire au cycle heptanique doit s'accompagner d'un départ de 3 H, qui se traduira par la formation de 2 doubles liaisons et par l'oxydation de la fonction alcool en cétone. On obtieudra donc un dérivé d'un cycloheptadiène (XV), d'une façon tout à fait analogue à celle qui donne un dérivé cycloheptadiénique en partant de la tropinone ou de l'anhydro-ecgonine : dans le premier cas par la méthode de dégradation de Hofmann (5), dans le second par l'action de CO^3Na^2 sur le dibromure d'anhydroecgonine (XIV) (6). Ce dérivé cycloheptadiénique (XV) instable se transpose immédiatement en aldéhyde dihydrobenzoïque par rupture de la chaîne des 7 carbones et formation d'un

```
CH²————CH———C<COOH              CH²————CH———C<COOH
 |      |   |  Br                |      |   |  OH
 |   H³C-N  CHBr       →→        |   H³C-N  CHOH      →
 |      |   |                    |      |   |
CH²————CH———CH²                 CH²————CH———CH²
      (XIV)
```

(5) Willstaetter, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 402 et 1898, t. 31, p. 1545.
(6) Einhorn, *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 2880.

$$\boxed{CO^2}$$

$$\begin{array}{l} CH^2—CH{=}C\text{-}OH \\ \quad NH^2CH^3 \quad CHOH \\ CH^2—CH{=}CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} {}^{6}CH^2—{}^{7}CH{=}{}^{1}CH \\ \qquad\qquad {}_{2}CO \\ {}^{5}CH^2—{}^{4}CH{=}{}^{3}CH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH \\ CH^2 \;{}^{5}\; CH \\ CH^2 \;{}^{2}\; C\text{-}CHO \\ CH \end{array}$$

(XV)

noyau benzénique : nous voyons d'après le schéma XV que la rupture peut indifféremment se faire en 1-2, ou en 2-3, le produit final sera toujours le même aldéhyde $\Delta_{1,5}$-dihydro-benzoïque.

Dans le cas de notre oxycétocycloheptadiène (XVI) la rupture peut se faire de même en 1-2 ou en 2-3 : on obtiendra toujours, la figure étant symétrique, le même composé instable (XVII) qui se transpose immédiatement à son tour en un phénol-aldéhyde ; le OH phénolique pourrait a priori se placer en méta ou en para par rapport à l'aldéhyde, mais *le fait qu'on ne constate que la naissance de l'aldéhyde métaoxybenzoïque indique que la présence de la fonction aldéhyde détermine la position de l'oxhydryle, qui s'oriente alors uniquement en méta.*

Considérons maintenant un schéma scopolinium (IV) : le départ du groupement aminé provoquerait la formation du composé intermédiaire (XVIII) cycloheptadiénique qui pour se transformer en noyau benzénique devrait rompre sa chaîne, soit en 6–7. donnant ainsi naissance au composé aldéhydique XIX, soit en 5–6 conduisant au schéma XX.

Or si le composé XX doit se transposer de suite en aldéhyde ortho ou métaoxybenzoïque, et peut être uniquement en ce dernier si la position de la chaîne latérale aldéhydique détermine la place de l'oxhydryle en méta, *le composé XIX doit lui se transposer en aldéhyde paraoxybenzoïque.* L'absence certaine, dans les produits de dégradation de notre base quaternaire, d'aldéhyde paraoxybenzoïque peut nous faire exclure la possibilité de l'existence du stade intermédiaire XIX, et par suite rend peu vraisemblable la configuration asymétrique, scopolique (IV).

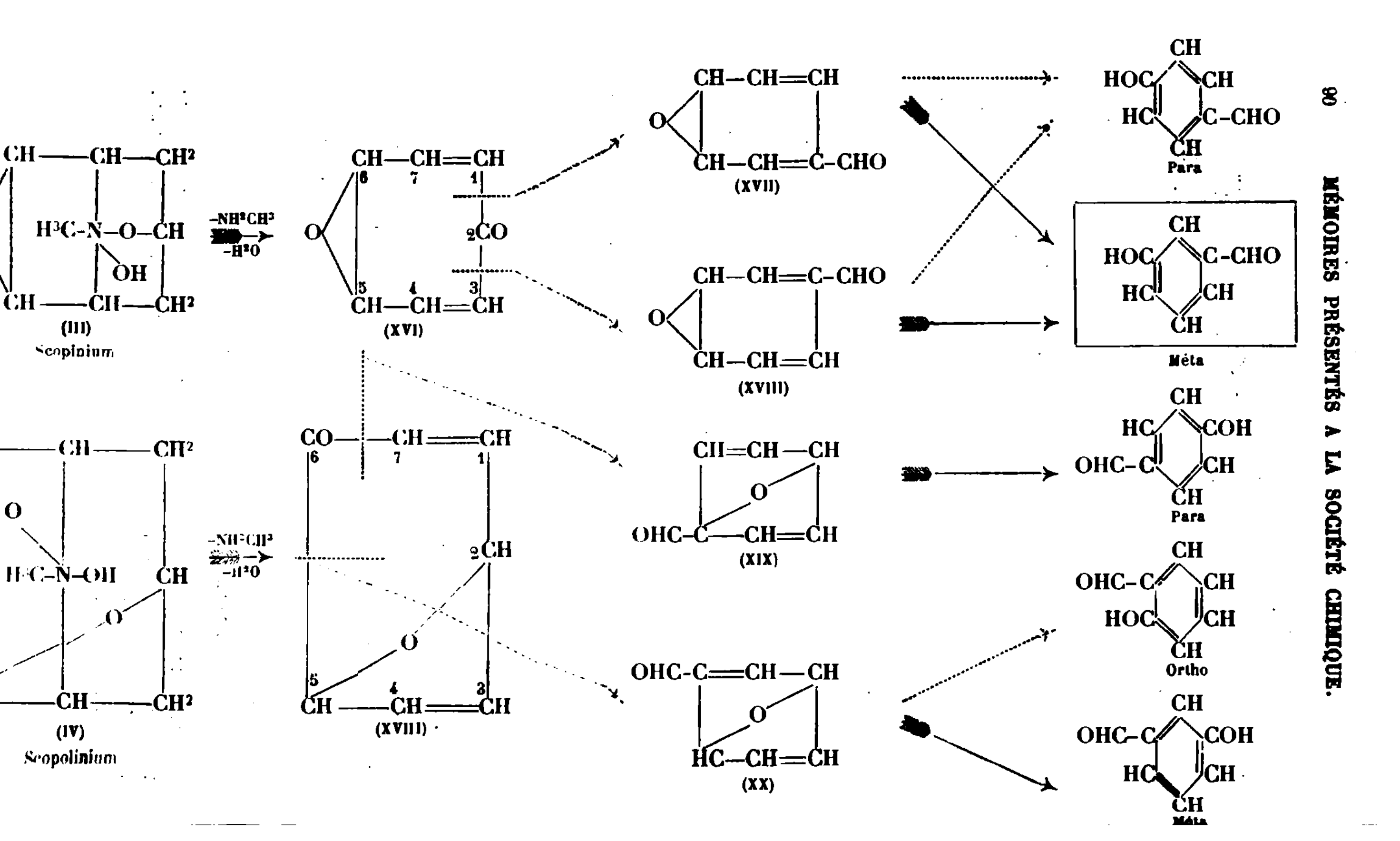
Ce n'est là qu'un argument d'un caractère négatif, mais qui, s'ajoutant à tous ceux que nous avons déjà développés, fournit un faisceau assez solide pour étayer la formule symétrique pseudoscopique de tous les nouveaux dérivés que nous avons obtenus.

Partie expérimentale.

Préparation du bromure de scopinium.

Pour obtenir ce produit on part des eaux-mères résultant de la préparation du N-oxyde de la scopolamine dont la description détaillée a été donnée par nous précédemment (7)

(7) *Bull. Soc. chim.*, 1926 (4), t. 39, p. 1162.


-NH²CH³
-H²O
(III)
Scopinium
(XVI)
(XVII)
(XVIII)
Para
Méta
-NH²CH³
-H²O
(IV)
Scopolinium
(XVIII)
(XIX)
(XX)
Para
Ortho
Méta

Après avoir éliminé par filtration le bromhydrate de l'oxyde de scopolamine, on concentre les eaux-mères, on ajoute nn excès d'acide bromhydrique et on extrait à plusieurs reprises la solution acide à l'éther, ce véhicule s'empare d'une nouvelle quantité d'acide tropique. La solution, après concentration à froid et nouvelle cristallisation de bromhydrate, est évaporée dans le vide à siccité ; le résidu sirupeux trituré avec de l'acétone ne tarde pas à se prendre en masse pulvérulente; on filtre et on cristallise dans l'alcool absolu bouillant. Par plusieurs cristallisations on arrive à séparer une fraction fondant entre 180 et 190° et constituée presque exclusivement de bromhydrate du N-oxyde de scopoline à réaction acide au tournesol. La deuxième fraction qui est la plus importante cristallise en petites lamelles brillantes parfaitement neutres et fondant à 209-210°. C'est le bromure de scopinium.

Propriétés des sels de scopinium.

Le *bromure de scopinium* $C^8H^{12}O^2NBr$ (schéma III), est très soluble dans l'eau : moins soluble dans l'alcool et très peu dans l'acétone.

Il est de réaction neutre au tournesol. Sa solution aqueuse ne précipite ni par les carbonates alcalins, ni par les alcalis dilués : par les alcalis concentrés le bromure reprécipite comme tel.

Analyse. — subst., 0gr,484, AgBr, 0gr,388 ; subst., 0gr,234, SO^4H^2 *n*/10, 9cc,85. — Trouvé : (Kjeldhal), N 0/0, 5,89 ; Br 0/0, 34,11. — Calculé pour $C^8H^{12}O^2NBr$: N 0/0, 5,98 ; Br 0/0, 34,19.

Traité par l'oxyde d'argent humide fraîchement précipité, le sel cède son brome, et au bout de peu de temps la double décomposition est complète : la solution filtrée contient uniquement la base quaternaire. Mais sou instabilité, déjà à froid, nous a empêché de l'isoler par évaporation.

Lorsqu'au lieu de précipiter l'ion Br^- par l'oxyde d'argent, on emploie le nitrate d'argent, en quantité exactement équimoléculaire, on obtient le *nitrate de scopinium* $C^8H^{12}O^2NNO^3$, qui cristallise facilement dans l'alcool en aiguilles blanches fondant à 213°.

Le *chlorure de scopinium* $C^8H^{12}O^2NCl$, préparé par neutralisation de la base par HCl, cristallise dans l'alcool à 95° et fond à 187°.

Réduction du bromure de scopinium.

La solution de bromure de scopinium, traitée par un courant de SO^2, reste inaltérée : on retrouve, après évaporation, le même bromure fondant à 210°.

Lorsqu'au contraire on traite le bromure par le zinc et l'acide chlorhydrique ou bien par l'amalgame de sodium, la réduction est rapide et conduit à une nouvelle base tertiaire, la ψ-*scopine.*

5 gr. de bromure de scopinium dissous dans 15 cc. d'eau sont additionnés de 5 gr. de zinc et, peu à peu, de 30 cc. de HCl à 50 0/0 : on abandonne la réaction à elle-même, à la température ordinaire. Lorsqu'on opère en milieu plus concentré on observe une cristallisation massive de chlorozincate. Mais dans les conditions indi-

quées, le zinc disparaît totalement et la solution reste limpide. On alcalinise alors par un très grand excès de soude et on extrait la base formée à l'éther ou au chloroforme.

La ψ-scopine étant beaucoup moins soluble dans l'éther que dans $CHCl^3$, ce dernier solvant permet une extraction plus rapide. Cependant comme la solubilité de la base dans l'eau est très forte, on n'obtient un rendement convenable qu'après une vingtaine d'extractions; on obtient environ 3 grammes de ψ-scopine (rendement 90 0/0).

La réduction du scopinium en ψ-scopine est intégrale et demande exactement une molécule d'hydrogène.

Nous nous en sommes assurés en mesurant la quantité d'hydrogène absorbé au cours de la réduction par le zinc et HCl, à l'aide du dispositif précédemment décrit par l'un de nous (8).

0gr,08 de bromure de scopinium absorbe dans ces conditions 7 cc. d'hydrogène à 18° et 761 mm. de pression, ce qui correspond, dans la limite des erreurs d'expérience, à une molécule de H^2 par molécule de bromure.

On obtient le même rendement en ψ-scopine lorsqu'on effectue la réduction par l'amalgame de sodium en solution aqueuse :

5 gr. de bromure de scopinium dissous dans 20 cc. d'eau sont additionnés par petites portions, et en refroidissant extérieurement, de 120 gr. de NaHg à 2 1/2 0/0. La réduction progresse assez lentement et n'est terminée qu'au bout de 24 heures. On neutralise alors la solution par HCl, on concentre au bain-marie à consistance sirupeuse, on ajoute un grand excès de soude et on épuise la base à l'éther ou au chloroforme.

Pseudoscopine $C^8H^{13}O^2N$ (schéma V).

La ψ-scopine cristallise de ses solutions éthérées sous forme de beaux prismes blancs, volumineux, fondant à 125-126°, très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et le chloroforme, peu solubles dans l'éther, l'acétone, très peu solubles dans l'éther de pétrole.

Tous les sels de ψ-scopine s'obtiennent facilement à l'état cristallisé.

Le chlorhydrate $C^8H^{13}O^2N.HCl$, cristallise dans l'alcool en aiguilles fondant à 257-258°.

Analyse. — Subst., 0gr,239; AgCl, 0.199. — Trouvé : Cl 0/0, 18,5. — Calculé pour $C^8C^{13}O^2NHCl$: Cl 0/0, 18,5.

Le bromhydrate, $C^8H^{13}O^2NHBr$, est également bien cristallisé. Il fond à 250°.

Le picrate, $C^8H^{13}O^2N.C^6H^2(OH)(NO^2)^3$, précipite de ses solutions concentrées; recristallisé, il fond à 231°.

Le chloraurate, $C^8H^{13}O^2N.AuCl^3.HCl$, précipite, en solution moyennement concentrée, sous forme d'aiguilles jaunes qui, après recristallisation en solution légèrement chlorhydrique, fondent à 239-240°. Ce sel est beaucoup moins soluble dans l'eau froide que le chloraurate de scopoline.

(8) M. Polonovski, *Bull. Soc. chim.*, 1918 (4), t. **23**, p. 357.

Le chloroplatinate, assez soluble dans l'eau, cristallise au bout de quelque temps en grandes tablettes hydratées. Desséchées à 110°, elles fondent à 223°.

La ψ-scopine est très stable, en milieu acide comme en milieu alcalin. Nous avons pu faire bouillir à reflux pendant 6 heures une solution amylique de ψ-scopine avec de l'amylate de sodium sans l'altérer. La base recristallisée a le point de fusion de 125°; la potasse à 50 0/0 ne l'altère pas non plus après 3 heures d'ébullition.

La ψ-scopine est inactive à la lumière polarisée. Nous avons essayé de la dédoubler en composantes actives par la cristallisation fractionnee de son *d*-tartrate acide, en suivant exactement le mode opératoire qui a permis à King de dédoubler la scopoline racémique.

2gr,72 de ψ-scopine, dissous dans 2 cc. d'eau, furent additionnés de 2gr,67 d'acide tartrique droit en solution concencentrée. et le tout abandonné à lui-même. On trouve, au bout de 48 heures, une cristallisation de 2 gr. environ de volumineux prismes de *d*-tartrate de ψ-scopine. Essorés et séchés, ces prismes fondaient à 181° et leur pouvoir rotatoire α_D était de + 13°,5.

Les eaux-mères abandonnent après 24 heures une nouvelle quantité (1 gr. environ) de cristaux possédant exactement le même $a_D = + 13°,5$.

Enfin les dernières eaux-mères évaporées dans le vide sous la cloche sulfurique laissent un résidu dont le pouvoir rotatoire est toujours de + 13°,5. Cet α_D correspond d'ailleurs à l'ion tartrique droit. La ψ-scopine est donc restée inactive.

La ψ-scopine est assez rapidement oxydée à froid par le mélange sulfochromique, mais nous n'avons pu isoler aucune cétone à la suite de cette oxydation. Nous reviendrons d'ailleurs sur cette oxydation.

Chauffée pendant 3 heures à reflux au bain-marie avec son poids d'anhydre acétique, la ψ-scopine donne naissance à un dérivé acétylé huileux, basique, dont nous avons préparé, à l'état cristallisé, le picrate : aiguilles jaunes fondant à 187° et le chloraurate (F. 203°)).

Iodométhylate de ψ-scopine.

En ajoutant à 0gr,6 de ψ-scopine dissous dans 3 gr. d'alcool méthylique 0gr,7 d'iodure de methyle, la combinaison commence immédiatement et l'on voit presque aussitôt l'iodométhylate cristalliser.

Nous avons cependant laissé l'opération s'achever, en abandonnant en vase fermé, le mélange pendant 24 heures. Nous avons ainsi recueilli 0gr,73 de beaux cristaux d'iodométhylate noircissant vers 240° et fondant en décomposant à 249°.

Analyse. — S bts., 0gr,149; AgI, 0,115. — Trouvé : I 0/0, 42,6. — Calculé pour $C^8H^{13}O^2NCH^3I$: I 0/0, 42,7.

Traité par l'oxyde d'argent humide, l'iodométhylate libère la base quaternaire que nous avons distillée dans le vide. On recueille

ainsi un mélange de bases parmi lesquelles on isole très facilement, à l'état cristallisé, de la ψ-scopine régénérée (F. 125°).

L'étude des autres bases du mélange n'a pas été poursuivie à cause de la faible quantité de matière à notre disposition.

N-oxyde de ψ-scopine $C^8H^{13}O^3N$.

0gr,5 de ψ-scopine sont dissous dans 1 cc. de H^2O^2 à 30 0/0. La réaction, assez vive, est tempérée par l'addition de 2 cc. d'acétone, et le tout est abandonné 48 heures. Le N-oxyde cristallise alors de cette solution en magnifiques prismes blancs qu'on lave à l'acétone jusqu'à disparition de réaction alcaline. (Rendement 0gr,60).

De réaction neutre au tournesol, basique à l'hélianthine, le N-oxyde de ψ-scopine cristallise, avec une certaine quantité d'eau et d'eau oxygénée, difficilement traduisible par une formule stœchiométrique simple. Son point de fusion est alors de 177°. Mais débarrassé de toute trace de H^7O^2, recristallisé dans l'acétone il fond à 213° en se décomposant.

0gr,398 d'oxyde de ψ-scopine oxhydraté demandent 1cc,62 de H^2SO^4 $\frac{\text{norm.}}{10}$ pour la neutralisation à l'hélianthine : ce qui indique 69,6 0/0 d'oxyde (poids mol. 171) ; le reste est composé de 30,4 0/0 de $H^2O + H^2O^2$.

D'autre part, la quantité de H^2O^2 de cristallisation a été déterminée par la mise en liberté d'iode d'une solution de KI et le dosage de cet iode à l'aide d'hyposulfite de soude.

Pour 0gr,397 de cristaux on a dû employer 4cc,3 d'hyposulfite décinormal ce qui indique 18,4 0/0 de H^2O^2; le pourcentage en H^2O ressort à 12 0/0.

La formule générale peut être représentée approximativement par le schéma $C^8H^{13}O^3N$. 1 1/2 ($H^2O + H^2O^2$).

Comme tous les aminoxydes, le N-oxyde de ψ-scopine est réduit en ψ-scopine par un courant de SO^2. Il donne des sels halogénés bien cristallisés, notamment un bromhydrate fondant à 192°, très peu soluble dans l'alcool et de réaction acide ce qui le différencie du bromure de scopinium $C^8H^{12}O^3NBr$, qui est neutre.

Le chlorhydrate $C^8H^{13}O^3NHCl$ fond à 185°.

Le picrate $C^8H^{13}O^3NC^6H^2(OH)(NO^2)^3$ à 210°.

Dégradation du sel scopinium.

Action de AgOH.

4gr,70 de bromure de scopinium, en solution dans quelques centimètres cubes d'eau, sont traités par deux molécules centigrammes d'oxyde d'argent fraîchement précipité et lavé (provenant de 3gr,70 de NO^3Ag). Après une ou deux minutes d'agitation la fixation de l'ion Br sur l'argent est totale : on s'en assure en prélevant une goutte du filtrat qui ne doit plus précipiter par NO^3Ag. La solution est alors rapidement filtrée. Déjà à froid elle commence à se colorer et à dégager une forte odeur de méthylamine. Nous l'avons fait bouillir à reflux pendant 3 heures. La quantité de CH^3NH^2

recueillie correspondait à environ 40-45 0/0 de la quantité théorique (on a employé 9 cc. de HCl normal pour la neutralisation du distillat). Lorsque le distillat cesse d'être basique, on laisse refroidir et on épuise la solution par l'éther. Ce dernier est agité avec de petites quantités d'acide dilué qui lui enlève des traces de base entraînée. Il est ensuite séché sur Na^2SO^4 anhydre et distillé. Le résidu de la distillation représente de petits cristaux légèrement jaunâtres, à odeur à la fois phénolique et aldéhydique. Après une recristallisation dans l'éther de pétrole ils fondent à 105°. Rendement environ 0gr,75.

La solution aqueuse épuisée à l'éther est encore très alcaline; on trouve au fond du ballon un précipité amorphe de couleur brun foncé, insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans la soude. La solution filtrée neutralisée par H^2SO^4 normal précipite des flocons gélatineux brun foncé qui sont de même nature que le premier corps amorphe. C'est un produit polymérisé à fonction phénolique qui renferme de l'azote, mais qui possède une réaction neutre et est peu soluble dans les acides. Il doit provenir de réactions secondaires entre les produits de la dégradation.

Si, après avoir filtré le précipité floconneux, on ajoute à la solution aqueuse un grand excès de NaOH et qu'on épuise à l'éther chaud, celui-ci s'empare d'un corps basique que nous avons reconnu comme étant constitué en majeure partie par de la ψ-scopine. La quantité totale de cette base correspond à environ 15 à 20 0/0 du bromure de scopinium mis en œuvre.

Le composé neutre, fondant à 105°, qui résulte de la première extraction par l'éther, a été facilement identifié avec l'aldéhyde métaoxybenzoïque, par l'analyse ainsi que par toutes ses propriétés.

Analyse. — Subst., 0gr,208; CO^2, 0,528; H^2O, 0,102. — Trouvé : C, 69,15 0/0; H, 5,47 0/0. — Calculé pour $C^7H^6O^2$: C, 68,85 0/0 : H, 4,92 0/0.

Propriétés. — Point de fusion 105°. En mélangeant notre produit avec l'aldéhyde métaoxybenzoïque, le p. de f. ne change pas. Le composé est soluble dans les alcalis, insoluble dans les carbonates, donne une coloration légèrement violette avec $FeCl^3$, réduit le nitrate d'argent ammoniacal, donne un semicarbazone fondant à 199° et un dérivé tétrabromé fusible à 117°. Toutes ces réactions et constantes physiques sont celles de l'aldéhyde métaoxybenzoïque.

Enfin, nous avons complété cette identification par l'oxydation de l'aldéhyde en acide.

Chauffé au bain-marie, pendant quelques heures, en solution sodique, l'oxyaldéhyde se transforme en deux composés dont l'un, acide, très soluble dans l'éther, cristallise de ce solvant en aiguilles à saveur douceâtre, fondant à 200° et donnant avec l'eau de brome un dérivé tribromé fondant à 146°.

Cet acide ne donne aucune coloration avec le perchlorure de fer. L'analyse répond à la formule $C^7H^6O^3$.

Analyse. — Subst., 0gr,1914 ; CO^2, 0,4374 ; H^2O, 0,0846. — Trouvé C 0/0, 62,3; H 0/0, 4,9. — Calculé pour $C^7H^6O^3$: C 0/0, 60,9; H 0/0, 4,35.

C'est donc bien l'acide métaoxybenzoïque; d'ailleurs le point de

fusion d'un mélange d'acide *m*-oxybenzoïque et de notre acide n'accuse aucun abaissement et reste à 20 ?°.

Le rendement en acide à partir de l'aldéhyde n'atteint pas ici 50 0/0. On trouve d'ailleurs à côté de cet acide un produit neutre, qui n'est autre que l'alcool métaoxybenzoïque formé suivant l'équation :

$$2C^7H^6O^2 + H^2O = C^7H^6O^3 + C^7H^8O^2$$

L'oxydation de l'aldéhyde en acide est, par contre, intégrale lorsqu'on utilise comme agent d'oxydation l'oxyde d'argent ammoniacal : on obtient au bout de 24 heures à froid une transformation complète en acide *m*-oxybenzoïque.

Dégradation du bromure de scopinium par la soude et les carbonates alcalins.

Lorsqu'on chauffe une solution de bromure de scopinium avec une solution de soude assez concentrée, on constate également un dégagement de méthylamine qui atteint 40 0/0 de la quantité théorique. Comme dans le cas de l'action de AgOH, on trouve aussi une assez grande quantité de ψ-scopine et un produit amorphe polymérisé soluble dans les alcalis.

Après acidification, on extrait à l'éther le même aldéhyde métaoxybenzoïque, mais ici accompagné d'un composé acide, qui n'est autre que l'acide métaoxybenzoïque, provenant de l'action de l'alcali sur l'aldéhyde. On trouve également de ce chef un peu d'alcool *m*-oxybenzoïque.

Si l'on remplace la soude par CO^3Na^2, et qu'on chauffe à l'ébullition à reflux pendant plusieurs heures, la décomposition du bromure de scopinium se poursuit de façon analogue, mais on a l'avantage d'éviter l'action secondaire de la soude sur l'aldéhyde et d'obtenir ce dernier, exempt d'acide et d'alcool, dans un grand état de pureté (P. F. 105°).

Recherche des aldéhydes ortho et paraoxybenzoïques dans les produits de dégradation du bromure de scopinium.

L'importance, au point de vue des déductions théoriques, de la présence dans les produits de degradation de la base scopinium, des aldéhydes ortho et paraoxybenzoïques nous a fait rechercher minutieusement ces deux composés.

La proximité des points de fusion de ces aldéhydes o-, *m*- et *p*-oxybenzoïques ne permettait guère de nous baser uniquement sur cette constante physique.

Nous avons préféré rechercher après oxydation, la présence des acides salicylique (*o*-oxybenzoïque) et paraoxybenzoïque bien plus faciles à déceler.

A cet effet nous avons tout d'abord fractionné l'entraînement par la vapeur d'eau de l'aldéhyde formé. L'aldéhyde salicylique étant, en effet, le plus volatil devait passer dans les premières portions, l'aldéhyde paraoxybenzoïque au contraire, non volatil, devait rester dans le résidu de la distillation.

Puis nous avons oxydé séparément à l'aide de AgOH ammoniacal d'abord les premières portions du distillat, ensuite les portions intermédiaires et finalement le résidu non volatil.

L'acide formé fut isolé dans chaque portion par extraction à l'éther après addition de SO^4H^2 : dans aucun cas, pas même dans la première partie de la distillation, nous n'avons décelé d'acide salicylique, si facile à reconnaître par la coloration violette qu'il donne avec Fe^2Cl^6.

Dans aucun cas non plus nous n'avons trouvé trace d'acide paraoxybenzoïque facile à reconnaître à son point de fusion de 210°, à sa saveur acide et à toutes ses autres réactions.

Résumé.

I. En résumé l'action de H^2O^2 sur une base tertiaire à fonction éther n'est pas univoque :

La formation de l'aminoxyde $O=N\equiv R\text{-}OCOR'$ prédomine, mais deux autres processus peuvent lui être parallèles :

1° L'hydrolyse de l'éther avec formation de $N\equiv ROH$ et secondairement de $O=N\equiv ROH$, et

2° dans le cas particulier de la scopolamine notamment, production du sel quaternaire.

```
|  --O----
|
N=====R--
|
OCOR'
```

II. Ce sel est un tropate d'une base quaternaire d'une nature assez particulière, dans laquelle l'azote basique n'est uni directement qu'à 3 radicaux carbonés, la quatrième valence étant saturée par un groupement éther oxyde.

Dans le cas de la scopolamine cette base scopinium donne, par réduction, une nouvelle base, la ψ-scopine, diastéréo-isomère stable de la scopine.

III. La base scopinium, très instable à la chaleur, se scinde en méthylamine et en aldéhyde métaoxybenzoïque, en parfaite conformité avec le schéma actuellement adopté pour représenter le noyau de la scopolamine.

N° 8. — Procédé volumétrique de dosage des matières organiques complètement oxydables par le mélange sulfo-chromique, en présence de nitrate d'argent; par MM. H. CORDEBARD et V. MICHL.

(18.10.1927.)

Il y a quelques années, l'un de nous (1) a signalé les premiers résultats obtenus par l'emploi du mélange sulfo-chromique à haute température pour le dosage et la vérification de pureté des subs-

(1) *Ann. Chim. Anal.* (2), 1921, t. 3.

tances organiques complètement et régulièrement oxydables par ce mélange.

Le principe de la [redacted] est le suivant :

Un poids défini de subs[redacted]té déterminée de solution sulfo-chromique (SO^4H^2 à 66° Baumé et solution titrée de $Cr^2O^7K^2$ à volumes égaux) à la temperature d'ébullition du mélange (approximativement 140°) pendant quelques minutes.

Dans ces conditions un grand nombre de matières organiques de composition chimique parfaitement définie, sont régulièrement et complètement brûlées. Comme dans la plupart des méthodes d'oxydation par voie humide et en particulier en manganimétrie, cette combustion est complète à une température très inférieure (100 à 140° à celle qui permettrait le dégagement spontané d'oxygène (185° environ).

Les atomes de carbone et d'hydrogène de la molécule organique sont, en général, transformés respectivement en CO^2 et H^2O.

La quantité d'oxygène nécessaire à cette combustion est très exactement fournie par le mélange chromique d'après l'équation :

$$Cr^2O^7K^2 + 4SO^4H^2 = (SO^4)^3Cr^2 + SO^4K^2 + 4H^2O + 3O$$

cette quantité pouvant être immédiatement déduite du poids de bichromate réduit.

L'oxygène de la molécule organique étant lui-même utilisé en premier lieu, l'oxygène complémentaire seul est emprunté au mélange chromique.

La combustion du saccharose, par exemple, peut s'écrire ainsi :

$$C^{12}H^{22}O^{11} + 24O = 12CO^2 + 11H^2O$$

La combustion complète d'une molécule de saccharose correspond à la réduction de 8 molécules de bichromate de K. La détermination de la quantité de bichromate réduit se fait très facilement au moyen d'une solution ferreuse titrée, en présence de ferricyanure de K comme indicateur.

En 1922 (2), M. Cordebard a étendu ce procédé à un plus grand nombre de substances hydrocarbonées, choisies pour la plupart parmi les médicaments organiques, en précisant le mode opératoire à suivre.

Dans le même travail, il a indiqué l'application possible de la méthode à un certain nombre de substances azotées, et en particulier aux molécules organiques possédant des fonctions aminées ou amidées.

Dans ce cas, il y a formation d'ammoniaque qui reste fixé dans le mélange à l'état de sulfate, l'hydrogénation de l'azote se faisant aux dépens des atomes d'hydrogène de la molécule.

(2) H. CORDEBARD, *Thèse de Doctorat en Pharmacie*, Nancy, 1922.

L'urotropine, par exemple, exige ainsi 12 atomes d'oxygène :

$$(CH^2)^6N^4 + 12O = 4NH^3 + 6CO^2$$

Lorsque la quantité d'hydrogène moléculaire est insuffisante, il y a utilisation préalable d'une ou plusieurs molécules d'eau du liquide, les atomes d'hydrogène de celle-ci étant employés à la formation d'ammoniaque, en même temps que l'oxygène correspondant s'ajoute à l'oxygène moléculaire pour donner les produits d'oxydation avant emprunt au mélange chromique.

L'oxydation de l'oxamide peut servir de type :

$$C^2H^4N^2O^2 + H^2O + O = 2NH^3 + 2CO^2$$

C'est également ce qui explique la non réduction du mélange chromique par l'urée :

$$CN^2H^4O + H^2O = CO^2 + 2NH^3$$

Ce procédé d'oxydation ne doit cependant pas être considéré comme étant d'une application générale.

Dans les conditions opératoires précitées, on peut ranger les matières organiques en trois catégories :

Substances complètement et rapidement oxydables,

Substances difficilement oxydables,

Substances non oxydables.

L'acide acétique, en particulier, est une substance difficilement oxydable. Son oxydation profonde est d'autant plus avancée que la proportion d'acide sulfurique dans le mélange est plus forte, que la température est plus élevée, que la durée d'opération est plus longue. En 10 minutes d'ébullition avec le mélange sulfo-chromique précité, l'oxydation d'une molécule d'acide acétique correspond à peine au 1/160e de l'oxydation complète.

Or, un certain nombre de substances organiques traitées par le mélange sulfo-chromique à 50 0/0 de SO^4H^2 à la température de l'ébullition donnent naissance à de l'acide acétique quoique la plus grande partie de leur molécule soit entièrement brûlée avec formation de CO^2 et d'H^2O.

Déduction faite de la quantité d'acide acétique formée, les chiffres d'oxygène consommé varient avec les conditions opératoires et sont d'une façon générale légèrement supérieurs à ceux que permet de prévoir la théorie.

Depuis cette époque, en 1922, L. J. Simon (3) a signalé que le chromate d'argent permettait de réaliser l'oxydation complète de l'acide acétique.

L'addition de nitrate d'argent au mélange sulfo-chromique, dans le but de rendre applicable à l'acide acétique et aux substances lui donnant naissance le procédé volumétrique précédemment indiqué, fait l'objet de cette note.

(3) L. J. SIMON, *C. R.*, 1922, t. 174, p. 1706.

Généralisation du procédé d'oxydation sulfo-chromique, par addition de nitrate d'argent.

Eu 1922, L. J. Simon ayant remarqué la résistance spéciale de l'acide acétique à l'oxydation sulfo-chromique, a signalé que le chromate d'argent permettait de réaliser sa combustion.

Ses conclusions furent les suivantes :

« 1° Par l'emploi du mélange d'acide sulfurique et d'anhydride « chromique, l'acide acétique combiné résiste presque complète- « ment à l'oxydation ;

« 2° Il est presque complètement brûlé par l'emploi d'acide sulfu- « rique et de chromate d'argent;

« 3° Les homologues de l'acide acétique et les alcools primaires « correspondants ne sont pas complètement brûlés par l'emploi de « l'anhydride chromique, mais on peut y parvenir par l'emploi du « chromate d'argent ».

Pratiquement les essais effectués par Simon ont été réalisés à la température de 100° avec de l'acide sulfurique concentré, en présence d'anhydride chromique ou de bichromate d'argent. Le quantum de l'oxydation reposait sur la mesure du gaz carbonique formé.

Récemment nous avons pu vérifier que l'oxydation de l'acide acétique et de nombreuses substances organiques lui donnant naissance dans le traitement par le mélange sulfochromique, était complète à la température d'ébullition d'un mélange chromique contenant 50 0/0 d'acide sulfurique, en présence de nitrate d'argent.

Conditions opératoires générales.

Les dosages volumétriques que nous avons réalisés à cet effet, reposant sur la détermination de la quantité de bichromate réduit, ne permettent pas d'employer le bichromate d'argent cristallisé comme base de préparation d'une solution oxydante titrée. Ce sel est en effet facilement décomposable par l'eau, même froide, de telle sorte que suivant son mode de préparation, sa teneur en CrO^3 est variable. Nous avons pu vérifier qu'il n'y avait aucun inconvénient à ajouter à la solution de bichromate de potassium la quantité de nitrate d'argent correspondante :

$$2NO^3Ag + Cr^2O^7K^2 = 2NO^3K + Cr^2O^7Ag^2$$

L'acide nitrique qui prend naissance dans cette double décomposition en milieu sulfurique ne fausse en rien l'exactitude des résultats.

En principe l'oxydation complète de l'acide acétique ou des substances lui donnant naissance a été effectuée par le mélange sulfochromique additionné d'une proportion de nitrate d'argent correspondant au poids de $Cr^2O^7K^2$, susceptible de former la quantité théorique de $Cr^2O^7Ag^2$.

L'oxydation a été réalisée à la température de l'ébullition du mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant.

La détermination de l'excès d'acide chromique en vue de connaître la quantité d'acide chromique réduit et par suite le quantum d'oxydation, a été effectuée par la solution de sulfate ferreux décinormale et essais à la touche au ferricyanure de potassium, après précipitation de l'argent en solution, au moyen de chlorure de sodium. Cette précipitation a pour but d'éviter la formation de ferricyanure d'argent dont la coloration orangée nuirait à la sensibilité du virage.

Oxydation systématique de l'acide acétique par le mélange sulfochromique, en présence de nitrate d'argent.

En premier lieu, nous avons réalisé l'oxydation de l'acide acétique et les dosages relatifs à celle-ci, de la façon suivante :

Les essais d'oxydation de l'acide acétique ont porté sur 10 cc. de solution $n/10$, soit 0gr,06 d'acide acétique pur.

L'oxydation complète de la molécule-gramme d'acide acétique nécessitant 4 atomes d'oxygène :

$$CH^3COOH + 4O = 2CO^2 + 2H^2O$$

soit 8 litres de solution normale de $Cr^2O^7K^2$, à 49 grammes par litre, il faut théoriquement 8 cc. de $Cr^2O^7K^2N$ pour l'oxydation de la prise d'essai. Pratiquement, afin d'opérer en présence d'un excès du bichromate de K, nous avons employé régulièrement 10 cc. de $Cr^2O^7K^2.n$. La quantité de nitrate d'argent ajoutée a été celle qui correspond aux 8 cc. de solution normale de $Cr^2O^7K^2$, théoriquement nécessaires, soit 0gr,455 de NO^3Ag cristallisé.

Mode opératoire.

Dans un ballon de 250 cc. muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit :

10 cc. solution $n/10$ d'acide acétique,

10 cc. solution n de $Cr^2O^7K^2$.

0gr,455 de NO^3Ag crist.

Puis, par l'extrémité supérieure du réfrigérant :

20 cc. d'acide sulfurique pur, concentré, à 66° Baumé.

L'oxydation de l'acide acétique dans ces conditions n'est pas instantanée. Elle est même assez lente, ainsi que permettent d'en juger les résultats suivants.

Dans les conditions ci-dessus précisées, avec la quantité de nitrate d'argent strictement théorique, on constate qu'il faut 30 minutes d'ébullition du mélange pour obtenir l'oxydation complète.

L'emploi d'une quantité supérieure de nitrate d'argent n'accélère pas la vitesse de l'oxydation.

Mais si on emploie une quantité insuffisante de nitrate d'argent, la durée de l'oxydation est d'autant plus longue que cette quantité est plus faible.

Nous avons ainsi déterminé que :

En 30', en présence de		$0^{gr},455$	de NO^3Ag,	l'oxydation		est complète
—	—	0,400	—	,	—	atteint 99 0/0
					—	est complète en 35'
—	—	0,300	—	,	—	atteint 98 0/0
					—	est complète en 40'
—	—	0,225	—	,	—	atteint 96 0/0
					—	est complète en 45'
—	—	0,100	—	,	—	atteint 85 0/0
					—	est complète en 90'

Les acétates métalliques nous ont donné des résultats en tous points comparables.

Oxydation en présence de nitrate d'argent des matières organiques libérant de l'acide acétique dans leur traitement par le mélange sulfochromique seul.

Il convient de distinguer deux groupes de substances susceptibles de libérer de l'acide acétique dans leur traitement par le mélange sulfochromique seul :

1° Les éthers sels, dont le radical acide est l'acide acétique et les combinaisons diverses de l'acide acétique avec des molécules à fonctions variables ;

2° Les combinaisons organiques complexes dans lesquelles un ou plusieurs groupements $CH^3C.R$ (R indiquant le reste de la molécule) sont transformés en acide acétique.

Conditions opératoires de l'oxydation argento sulfo-chromique.

Dissolution. — La substance organique est dissoute dans un léger excès exactement mesuré de solution normale de bichromate de potassium.

Addition d'argent. — On ajoute à la solution obtenue la quantité de nitrate d'argent correspondant à la formation du poids de bichromate d'argent nécessaire à l'oxydation de l'acide acétique pouvant se produire.

La quantité optima d'azotate d'argent nécessaire peut être facilement calculée d'après la formule suivante :

$$Q = K . \frac{n}{M}$$

Dans cette formule :

Q est le poids en grammes de nitrate d'argent nécessaire.

K est un coefficient qui pour $0^{gr},10$ est égal à 45,5.

n représente le nombre de molécules d'acide acétique pouvant se former pendant l'oxydation d'une molécule-gramme de produit.

M est le poids moléculaire du produit essayé.

Concentration. — La solution bichromatée de substance à oxyder, additionnée de nitrate d'argent, étant placée dans un ballon sphérique, rodé, de 250 cc., on relie ce dernier à un réfrigérant vertical. Par l'extrémité supérieure de celui-ci, on verse doucement un égal volume d'acide sulfurique pur à 66° Baumé.

Température. — On porte le mélange à une ébullition aussi douce que possible, au moyen d'un petit brûleur à gaz.

Durée de l'opération. — La durée nécessaire à l'oxydation complète, en général assez longue, varie suivant les substances traitées.

Résultats obtenus.

Les tableaux ci-dessous représentent l'oxydation de quelques substances organiques prises comme types. Le premier tableau indique les résultats obtenus dans l'oxydation par le mélange chromique seul. Les quantités d'oxygène et de solution bichromatée nécessaires à l'oxydation théorique de 0gr,10 de produit ont été calcalées après formation supposée d'acide acétique, considéré lui-même comme indécomposable.

Le tableau comparatif suivant indique les résultats obtenus dans l'oxydation de ces mêmes produits par le mélange sulfo-chromique après addition de nitrate d'argent. Les quantités d'oxygène et de solution bichromatée nécessaires à l'oxydation théorique de 0gr,10 de produit, ont été calculées pour la combustion complète avec formation de CO^2 et H^2O.

Conclusions.

Le mélange à volumes égaux d'acide sulfurique pur et de solution aqueuse de bichromate de potassium jouit d'un pouvoir oxydant considérable.

Employé à la température d'ébullition, il permet d'obtenir l'oxydation complète d'un très grand nombre de composés organiques. Lorsque la combustion est complète (les atomes de C et d'H étant intégralement transformables en CO^2 et H^2O), le poids de $Cr^2O^7K^2$ réduit dans l'essai, facile à déterminer par une méthode volumétrique, peut servir de base au dosage de la substance oxydée.

L'oxydation de quelques substances organiques est incomplète par le mélange sulfochromique seul, à la température de l'ébullition.

Dans un certain nombre de cas, il y a formation d'acide acétique partiellement résistant à l'action du mélange chromique.

L'addition de nitrate d'argent au mélange permet alors d'obtenir la combustion complète du produit, suivant le même mode opératoire.

L'essai doit porter sur un composé organique isolé et pur.

La correspondance des quantités théoriques et des quantités expérimentalement trouvées de $Cr^2O^7K^2$ réduit est un élément pré-

Produit	Formule brute	Poids moléculaire	Nombre de molécules d'acide acétique formé	Quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation exprimée en		Nombre de cc. de sol. N de $Cr^2O^7K^2$ réduits par $0^{gr},10$ de produit		Durée de l'opération
				atomes	litres de sol. N de $Cr^2O^7K^2$	Théoriquement	Expérimentalement	
Aspirine	$C^9H^8O^4$	180	1	14	28	15,55	15,88	45′
Acétanilide	C^8H^9ON	135	1	14	28	20,74	21,30	45
Exalgine	$C^9H^{11}ON$	149	1	17	34	22,82	23,97	45
Phénacétine	$C^{10}H^{13}O^2N$	179	2	15	30	16,76	18,1	45
Salophène	$C^{15}H^{13}O^4N$	271	1	27	54	19,93	21,1	60
Acétone	C^3H^6O	58	1	4	8	13,80	18,09	40
Valérianate de Zn	$C^{10}H^{18}O^4Zn.2H^2O$	304	2	17	34	11,18	13,45	45
o-Crésol	C^7H^8O	108	1	13	26	24,07	24,73	60
Véronal	$C^8H^{12}O^2N^2$	184	2	8	16	8,70	10,10	60
Antipyrine *	$C^{11}H^{12}ON^2$	188	1	23	46	24,49	25,0	90
Salipyrine *	$C^{18}H^{18}O^4N^2$	326	1	37	74	22,70	24,0	60

Les chiffres ci-dessus indiqués pour les produits marqués d'un astérisque sont calculés pour la mise en liberté de l'azote en nature.

Produit	Formule brute	Poids moléculaire	Nombre de molécules d'acide acétique formé	Quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation exprimée en		1 cc. de sol. N de $Cr^2O^7K^2$ correspond à	Nombre de cc. de sol. N de $Cr^2O^7K^2$ rédoits par 0gr,10 de produit		Quantité d'azotate d'argent	Durée de l'opération
				atomes	litres de sol. N de $Cr^2O^7K^2$		Théoriquement	Expérimentalement		
Aspirine..........	$C^9H^8O^4$	180	1	18	36	gr 0,0050	20,00	19,81	gr 0,253	45′
Acétanilide	C^8H^9ON	135	1	18	36	0,00375	26,67	26,46	0,338	45
Exalgine..........	$C^9H^{11}ON$	149	1	21	42	0,09355	28,19	28,22	0,305	45
Phénacétine........	$C^{10}H^{13}O^2N$	179	2	23	46	0,00389	25,70	25,68	0,508	45
Salophène.........	$C^{15}H^{13}O^4N$	271	1	31	62	0,00437	22,88	22,27	0,163	60
Acétone............	C^3H^6O	58	1	8	16	0,00363	27,59	27,65	0,781	40
Valérianate de Zn..	$C^{10}H^{18}O^4Zn.2H^2O$	304	2	25	50	0,00608	16,45	16,47	0,306	45
o-Crésol..........	C^7H^8O	108	1	17	34	0,00318	31,48	31,19	0,421	60
Véronal............	$C^8H^{12}O^3N^2$	184	2	16	32	0,00575	17,39	17,35	0,495	60
Antipyrine *	$C^{11}H^{12}ON^2$	188	1	27	54	9,00348	28,73	28,64	0,484	90
Salipyrine *........	$C^{18}H^{18}O^4N^2$	326	1	41	82	0,00398	25,15	25,18	0,110	60

Les chiffres ci-dessus indiqués pour les produits marqués d'un astérisque sont calculés pour la mise en liberté de l'azote en nature.
Les chiffres expérimentalement obtenus représentent les moyennes de plusieurs essais effectués sur des échantillons de produits cristallisés différents.

cieux pour la vérification de pureté d'une substance préalablement identifiée.

Sur ce principe, nous avons basé un procédé de détermination de la solubilité de matières organiques pures dans l'eau, la quantité de $Cr^2O^7K^2$ réduit au contact d'un volume déterminé de solution saturée du produit donnant par un calcul simple le poids de ce produit en solution.

N° 9. — Au sujet de la coloration des sulfocyanures alcalins à la lumière; par E. MONTIGNIE.

(14.11.1927.)

M. Kahane vient d'exposer dans le *Bulletin* (Sept. 1927) la cause de la coloration d'une solution de sulfocyanure alcalin à la lumière solaire ou aux rayons ultra-violet. Je suis entièrement d'accord avec lui pour dire que ce phénomène est dû à la présence d'une trace de sel de fer dans le sulfocyanure commercial.

Cette trace est apportée lors de la fabrication de ce composé de la façon suivante :

(1) On obtient CNSK par action de S sur CNK :

$$CNK + S = CNSK$$

le cyanure de potassium industriel contient du fer à l'état de ferrocyanure de K qui est décomposé par S au cours de la réaction ;

(2) Action de CNK sur l'hyposulfite de sodium :

$$S^2O^3Na^2 + CNK = SO^3Na^2 + CNSK$$

même remarque.

(3) Action de NH^3 sur CS^2 en présence d'alcool :

$$CS^2 + 2NH^3 = CS\begin{cases} NH^2 \\ SNH^4 \end{cases}$$

$$CS\begin{cases} NH^2 \\ SNH^4 \end{cases} = H^2S + CNSNH^4$$

NH^3 peut contenir une trace de fer.

a) Nous avons constaté qu'une solution de sulfocyanure d'ammonium ($CNSNH^4$ 50 gr., H^2O 50 gr.) exposée à la lumière solaire rougit en 2 ou 3 minutes. On la laisse prendre sa coloration maxima et on la remet à l'obscurité. On constate que la solution est complètement décolorée au bout de 4 ou 5 heures. Si on l'insole de nouveau, le phénomène se reproduit, la réaction est réversible. La présence d'une trace de fer explique très facilement cette coloration.

Supposons que nous ayons une trace de SO^4Fe. Sous l'action de l'oxygène dissous dans l'eau nous avons :

$$\begin{matrix} SO^4Fe \\ SO^4Fe \end{matrix} + O = \begin{matrix} SO^4\langle^{Fe} \\ \quad\rangle O \\ SO^4\langle_{Fe} \end{matrix} \qquad (1)$$

Or $CNSNH^4$ est dissocié et CNSH réagit sur le sulfate précédent en donnant :

$$\begin{matrix} SO^4\langle^{Fe} \\ \quad\rangle O \\ SO^4\langle_{Fe} \end{matrix} + 6CNSH = H^2O + 2SO^4H^2 + 2(CNS)^3Fe \qquad (2)$$

la réaction en présence de la lumière solaire se produit donc de la façon suivante :

$$2SO^4Fe + O + 6CNSH \rightarrow H^2O + 2SO^4H^2 + 2(CNS)^3Fe$$

Coloration rouge.

(SO^4H^2 en présence d'ammoniaque donne $SO^4(NH^4)^2$).

A l'obscurité, la réaction inverse se produit :

$$2SO^4H^2 + H^2O + 2(CNS)^3Fe \rightarrow 2SO^4Fe + O + 6CNSH$$

Incolore.

D'où l'équilibre :

$$\underset{\text{(ou sel ferreux)}}{2SO^4Fe} + O + 6CNSH \underset{\text{obscurité}}{\overset{\text{lumière}}{\rightleftarrows}} H^2O + 2SO^4H^2 + 2(CNS)^3Fe$$

Nous avons constaté que le sulfocyanure cristallisé desséché à fond sur de la chaux vive ou sur $CaCl^2$ ne se colore pas à la lumière. Il suffit qu'il y ait une trace d'eau pour lui faire prendre une teinte jaunâtre, puis rouge.

b) Quand la solution de sulfocyanure est bien colorée à la lumière faisons-la bouillir, nous constatons une décoloration. Pourquoi?

Le sulfocyanure ferrique subit à ce moment l'hydrolyse suivant la réaction :

$$(CNS)^3Fe + 3H^2O = 3CNSH + Fe(OH)^3$$

mais $Fe(OH)^3$ produit (à l'état de trace) est en présence d'une grande quantité de sulfocyanure réducteur. L'ion ferrique passe à l'état ferreux et la solution devient incolore. Nous pouvons continuer à faire bouillir la solution au soleil elle ne se colorera pas mais si on la laisse refroidir en présence de l'air la coloration commence à apparaître vers 70° et va s'accentuant. C'est que l'ion ferreux commence à absorber l'oxygène de l'air pour passer à l'état d'ion fer-

rique on a dès lors la réaction (1) puis la réaction (2) comme dans le premier cas.

***c)* Une trace d'hydroquinone ajoutée à la solution de sulfocyanure empêche toute coloration; l'hydroquinone agit ici comme antioxygène en empêchant la réaction (1) de se produire.**

***d)* Notons en dernier lieu que les acides forts tels que SO^4H^2, $HCl CCl^3.COOH$ donnent la coloration tandis qu'un acide peu dissocié comme $CH^3.COOH$ ne la donne pas; de même les sels fortement dissociés : $(SO^4)^3Al^2$, $NiCl^2$, $(NO^3)^3Ce$ colorent la solution en rouge. La coloration rouge est absorbée par l'éther, l'alcool amylique, l'acétate d'éthyle, elle ne l'est pas par le chloroforme et le benzène.**

Voilà comment on peut expliquer très simplement avec M. Kahane cette anomalie de coloration des sulfocyanures alcalins.

ERRATUM

T. **41**, p. 959, ligne 11.

Au lieu de : CO^3Na^2,
lire : **borax**.

LA
NITRATION A L'HYPOAZOTIDE

Conférence faite au Collège de France
(Laboratoire de M. le professeur Ch. MOUREU)
le 30 avril 1927.

Par M. BATTEGAY,
Directeur de l'Ecole supérieure de Chimie de la Ville de Mulhouse.

L'hypoazotide ou peroxyde d'azote ($2NO^2 \rightleftarrows N^2O^4$) comme agent nitrant, a déjà fait l'objet de différentes et intéressantes études (1). Elles présentent un attrait spécial lorsqu'elles envisagent le problème de la nitration des hydrocarbures aromatiques (2). Cette nitration est effectuée jusqu'à présent presque exclusivement avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. La fabrication moderne de l'acide nitrique passant d'autre part toujours par l'intermédiaire de l'hypoazotide, l'utilisation de ce dernier pour la nitration, présenterait l'avantage de supprimer la phase finale d'une transformation de l'hypoazotide en acide nitrique qui, assez complexe, ne se fait pas sans difficultés techniques.

On recourt industriellement pour cette transformation, à l'emploi d'un traitement à l'eau qui conduit aux phénomènes représentés par les équations suivantes :

$$2NO^2 + H^2O = HNO^3 + HNO^2$$
$$3HNO^2 = HNO^3 + 2NO + H^2O$$
$$2NO + O = 2NO^2$$

L'hypoazotide, par ailleurs, est l'aboutissant normal de l'oxydation de l'azote ou de la combustion de l'ammoniaque fournissant d'abord l'oxyde azotique (NO) lui-même facilement oxydable en hypoazotide (NO^2) :

$$N^2 + O^2 = 2NO$$
$$2NH^3 + 5O = 2NO + 3H^2O$$
$$NO + O = NO^2$$
$$2NO^2 \rightleftarrows N^2O^4$$

(1) Weyl-Houben, Die Methoden der organischen Chemie, 2ᵉ éd., 1924, t. **4**, p. 111 et 165 et suiv.

(2) H. Wieland et C. Reisenegger, *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 1776. — A. Schaarschmidt, *D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 2056.

Celui-ci subit, sous l'influence de l'eau, l'oxydation et la réduction intermoléculaire qui scindent la molécule N^2O^4, conformément à la règle de Luther (1), en HNO^3 et HNO^2. Aucune oxydation ne permet d'atteindre, jusqu'à présent, directement l'anhydride azotique (N^2O^5) qui aurait d'ailleurs la tendance très prononcée à se décomposer, en donnant, d'une manière irréversible, de l'oxygène et de l'hypoazotide :

$$N^2O^5 \rightarrow O + N^2O^4$$

L'activité chimique de l'hypoazotide, caractérisée par sa faculté d'*oxyder* et de *réduire*, présente, d'autre part, un état de non-saturation qui lui confère la propriété de réagir par *addition*. Cette propriété se traduit déjà dans le composé dimère N^2O^4, où la molécule NO^2 se trouve associée à elle-même (2).

Elle intervient dans les produits d'addition métalliques de MM. Sabatier et Senderens (3) : $2Cu,NO^2$; $2CO,NO^2$; $4Ni,NO^2$ ainsi que dans les combinaisons moléculaires complexes engendrées avec les chlorures de Sb, Al, Fe, Bi, Sn, Ti, etc. (4).

Nous la retrouvons dans le mode d'obtention des « dinitrures » où deux groupes nitro (NO^2) se fixent sur des chaînes aliphatiques non saturées, en donnant lieu aux phénomènes de ce que nous pourrions appeler :

Nitration des composés de nature allphatique par l'hypoazotide.

L'obtention de ces « dinitrures » a été étudiée par de nombreux auteurs pour ne citer que S. Gabriel (5), Guthrie (6), Semenoff (7) et notamment H. Wieland (8, 9).

Ce dernier dans un mémoire plus récent (10) en précise délinitive-

(1) *Zeit. physik. Ch.*, 1901, t. **36**, p. 385.
(2) L. et E. Natanson, *Wied. Ann.*, 1885, t. **24**, p. 454.

Températures...	26°,70	49°,6	70°	80°,6	111°,3	135°
0/0 NO^2........	20,0	40,0	65,6	76,6	92,7	98.7

(3) P. Sabatier et J. B. Senderens, *C. R.*, 1892, t. **116**, p. 236 ; *Ann. Chim. Phys.* (7), t. 7, p. 348.
(4) A. Besson, *C. R.*, 1889, t. **108**, p. 1012 ; 1896, t. **123**, p. 51. — V. Thomas, *C. R.*, 1895, t. **120**, p. 1115 ; 1896, t. **122**, p. 1060 ; 1896, t. **123**, p. 51. — Reiblen et Hakb, *Lieb. Ann.*, 1927, t. **452**, p. 47.
(5) S. Gabriel, *D. ch. G.*, 1885, t. **18**, p. 2433.
(6) *D. ch. G.*, 1885, t. **18**, p. 1257, 2433 ; 1886, t. **19**, p. 837.
(7) *Ann. Chem. Pharm.*, 1860, t. **118**, p. 247 ; 1861, t. **119**, p. 83.
(8) *Zeit. Chem. Pharm.*, 1864, t. 7, p. 137.
(9) *Ann. Chem.*, 1903, t. **328**, p. 154 ; 1903, t. **329** p. 225 ; 1905, t. **340**, p. 63 ; 1908, t. **360**, p. 299.
(10) *Lieb. Ann.*, 1921, t. **424**, p. 71 ; Wieland et F. Reindel ont identifié le dinitrure du stilbène (*) avec le produit de synthèse résultant de l'action de l'Ag sur le phénylbromnitrométhane $C^6H^5.C\begin{cases}H\\Br\\NO^2\end{cases}$, soit avec le α-di-

(*) J. Schmidt, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 623. — Voir aussi S. Gabriel, *D. ch. G.*, 1885, t. **18**, p. 2438.

ment la structure longtemps discutée. Il démontre que les deux groupes NO^2 additionnés, sont rattachés par l'atome de N aux deux C non-saturés, et que les dinitrures sont, par conséquent, des dinitroéthanes ou des dinitroéthènes :

$$\begin{array}{cc} -CH & -CH- \\ | & | \\ NO^2 & NO^2 \end{array} \qquad \begin{array}{cc} -C & \equiv C- \\ | & | \\ NO^2 & NO^2 \end{array} \qquad \begin{array}{cc} -CH & -CH- \\ | & | \\ hlg & hlg \end{array} \qquad \begin{array}{cc} -C & \equiv C- \\ | & | \\ hlg & hlg \end{array}$$

La propriété de l'hypoazotide de réagir par addition est similaire à celle de l'hydrogène et des halogènes qui se combinent aux mêmes composés oléfiniques et acétyléniques en formant les éthanes et éthènes ou les dérivés halogénés correspondants. M. Wieland, dès sa première étude (1) sur l'hypoazotide, souligne cette similitude avec les halogènes qui s'étend aux propriétés chimiques des produits de réaction obtenus.

Il essaye de la mettre plus particulièrement en évidence dans le cas des hydrocarbures à liaisons éthyléniques conjuguées (2).

L'exemple du 1.4-diphénylbutadiène-1.3 devenu classique, additionne en effet très facilement deux groupes NO^2 en 1 et 4 :

$$\begin{array}{cccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & \\ C^6H^5- & CH- & CH= & CH- & CH- & C^6H^5 \\ & | & & & | & \\ & NO^2 & & & NO^2 & \end{array}$$

La fixation dans les positions 1 et 4 est conforme à celle des deux at. d'hydrogène, mais est différente, il est vrai, de l'orientation des deux atomes d'halogène qui sont captés par les carbones en 1 et 2 (3).

$$\begin{array}{ccccc} C^6H^5- & CH- & CH- & CH= & CH-C^6H^5 \\ & | & | & & \\ & Br & Br & & \end{array}$$

Le dinitrodiphénylbutène obtenu, présente néanmoins les propriétés caractéristiques de son congénère halogéné. L'hydrogénation p. ex., régénère le diphénylbutadiène, et les alcalis créent nettement la transformation particulièrement intéressante en mononitrodiphénylènedinitroéthane $\begin{array}{cc} C^6H^4CH- & CH.C^6H^5 \\ | & | \\ NO^2 & NO^2 \end{array}$. Wieland et E. Blümisch ont préparé le dinitrure du phénylacétylène qu'ils ont caractérisé comme phényldinitroéthène $\begin{array}{c} C^6H^5-C=CHNO^2 \\ | \\ NO^2 \end{array}$. Le tolane conduit aux deux α.β-dinitrostilbènes stéréoisomères ; il se forme à côté un dinitrophénylacétylène (**).

(**) J. Schmidt, *Loc. cit.*, p. 622.

(1) *Lieb. Ann.*, 1903, t. 328, p. 162.

(2) H. Wieland et Stenzl, *D. ch. G.*, 1907, t. 46, p. 4828; *Lieb. Ann.*, 1908, t. 360, p. 299.

(3) F. Strauss, *D. ch. G.*, 1909, t. 46, p. 1872. — F. W. Hinrichsen, *Chem. Zeit.*, 1909, p. 1097 et *Lieb. Ann.*, 1904, t. 338, p. 181.

nylbutadiène. Cette transformation, due à l'élimination des éléments de l'ac. nitreax, est remarquable puisqu'elle conduit au produit de départ *mononitré.*

$$C^6H^5\text{-}\underset{NO^2}{CH}\text{-}CH{=}CH\text{-}\underset{NO^2}{CH}\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{\text{alcali}} C^6H^5\text{-}\underset{NO^2}{C}{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}C^6H^5 + HNO^2$$

Elle s'applique d'ailleurs à tous dinitroéthanes (1) susceptibles de perdre la mol. d'ac. nitreux, et répondant, par conséquent, à la formule générale :

$$-\underset{NO^2}{\overset{H}{C}}\text{——}\underset{NO^2}{CH}- \xrightarrow{[-HNO^2]} -\overset{H}{C}{=}\underset{NO^2}{C}-$$

Certains de ces dinitroéthanes se transforment même spontanément, et si rapidement qu'on ne peut guère les saisir (2). Ils représentent le cas de composés oléfiniques qui sont, en apparence du moins, *directement mononitrés* par l'hypoazotide.

Avant de procéder à l'examen de l'action de l'hypoazotide sur les composés aromatiques, il y a lieu de signaler l'allure spéciale de certaines oléfines examinées par MM. A. Schaarchmidt et H. Hofmeier (3) et donnant des résultats moins nets. Ces auteurs obtiennent des mélanges complexes de produits d'addition qu'ils qualifient de « nitrosates » isomères et comprenant également des dinitrures (4). Certains de ces produits d'addition sont très explosibles. Leur formation dépend de la nature de l'oléfine et de la température à laquelle l'addition s'est effectuée. La diversité des produits de réaction serait attribuable à l'existence simultanée de différents isomères de l'hypoazotide :

$$O^2N\text{-}NO^2 \qquad O^2N\text{-}O\text{-}NO \qquad ON\text{-}O\text{-}O\text{-}NO$$

qui sont dans un état d'équilibre influencé par la température et la concentration.

(1) H. Wieland, *Lieb. Ann.*, 1903, t. 328, p. 186; 1921, t. 424, p. 71.
(2) *Loc. cit.*; Weyl-Houben, *loc. cit.*, p. 112.
(3) *D. ch. G.*, 1925, t. 58, p. 1047.
(4) *Zeit. angew. Chem.*, 1923, t. 36, p. 533, 565; 1924, t. 37, p. 911, 933, 938; 1925, t. 38, p. 537.

$$\begin{matrix}-CH\text{-}NO \\ | \\ -CH\text{-}ONO^2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}-CH\text{-}NO^2 \\ | \\ -CH\ NO^2\end{matrix} \qquad \begin{matrix}-CH\text{-}ONO \\ | \\ -CH\text{-}ONO\end{matrix} \qquad \begin{matrix}-CH\text{-}NO^2 \\ | \\ -CH\ ONO\end{matrix}$$

A. Schaarschmidt a observé d'autre part, dans le cas de certaines oléfines, la formation de pseudonitrosite : $\begin{matrix}\text{-}CH\text{-}NO \\ | \\ \text{-}CH\text{-}NO^2\end{matrix}$ qui était accompagnée de phénomènes d'oxydation et de polymérisation.

Nitration des composés aromatiques.

Le degré de saturation particulier du benzène et de ses dérivés se manifeste nettement à l'égard de l'hypoazotide. Celui-ci à froid n'entre guère — pas plus que les halogènes ou l'hydrogène — en conflit avec eux (1).

Nous devons cependant faire abstraction des composés aromatiques très actifs tels les phénols et leurs congénères, dont l'activité peut être interprétée différemment. On peut supposer une transposition de la modification benzoide en forme hydroaromatique tautomère (2) à allure oléfinique et qui est mise en évidence par les figures suivantes :

On pent également admettre avec K. H. Meyer et S. Lenhardt (3), que les phénols doivent leur grande activité au groupe oxhydryle (OH) dans $(-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=C-)$ qui accroît considérablement le pouvoir d'addition du radical éthylénique et, de ce fait, l'activité du [redacted]zénique. Les phénols (4) réagissent en effet facilement avec l'hypoazotide, aussi facilement qu'avec les halogènes et donnent des *p*- et *o*-nitrophénols.

Il en est de même pour les amines, où la fonction amine exerce sur les doubles liaisons benzéniques un effet similaire (5) à celui du groupe oxhydryle, en leur imprimant l'allure oléfinique. La fonction amine peut, il est vrai, participer elle-même à la réaction.

Les amines primaires donnent ainsi naissance, avec l'hypoazotide à des produits de diazotation (6) ; et les secondaires à des

(1) A. R. LEEDS, *Chem. News*, t. 43, p. 304 ; *D. ch. G.*, 1880, t. 13, p. 1993. — H. WIELAND, *Ann. Chem.*, 1903, t. 328, p. 218; *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 1776. — A. SCHAARSCHMIDT et SMOLLA, *D. ch. G.*, 1924, t. 57, p. 32. — A. SCHAARSCHMIDT, *Zeit. angew. Chem.*, 1926, t. 39, p. 1457.

(2) J. THIELE, *Lieb. Ann.*, 1899, t 306, p. 122.

(3) *Lieb. Ann.*, 1913, t. 398, p. 72.

(4) ARMSTRONG et ROSSITER, *D. ch. G.*, 1891, t. 24, Ref. 720, 722 (naphtols). — DENINGER, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1881, t. 42, p. 1555 (ac. salicylique). — H. WIELAND, A. BERNHEIM et P. BÖHM, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 1780 (phénols et α-naphtol).

(5) KURT H. MEYER et S. LENHARD, *loc. cit.*, p. 81. — H. STAUDINGER et N. KON, *Lieb. Ann.*, 1912, t. 387, p. 254.

(6) B. HOUSTON et T. B. JOHNSON *Am. chem. Soc*, 1925 t. 47, p. 3011 obtiennent des nitrates de diazonium et les diazoaminobenzènes correspondants. — A. SCHAARSCHMIDT, *Zeit. angew. Chem.*, 1926, t. 39, p. 1458.

nitrosamines nitrées (1). Les amines tertiaires sont soit nitrées et nitrosées, soit binitrées (2).

(1) H. WIELAND, A. BERNHEIM et P. BÖHM (*loc. cit.*) ont étudié la diphénylamine qui fournit de la *p*-nitro-nitrosodiphénylamine.

Nous-mêmes (en collaboration avec M. KERN) avons examiné la monométhylaniline. Elle fournit à froid, en milieu benzénique, avec la quantité équimoléculaire de N^2O^4, abandonnée en l'absence de toute humidité, au bout de 5 jours, 53,4 0/0 de *p*-nitro-N-nitrosomonométhylaniline fusible à 100°. L'emploi d'un excès de N^2O^4, dans les mêmes conditions, conduit à 50-60 0/0 de 2.4-dinitromonométhylaniline p. f. 175° (v. également STOERMER et HOFMANN, *D. ch. G.*, 1898, t. 31 p. 2529 qui opéraient avec un *mélange* d'oxydes d'azote au milieu d'éther).

(2) L'action de l'hypoazotide sur la diméthylaniline fait l'objet d'une indication de A. SCHAARSCHMIDT (*D. ch. G.*, 1925, t. 58, p. 502) qui, opérant en milieu de CCl^4, obtient de la *p*-nitrodiméthylaniline avec un rendement de 86 0/0.

Nos propres expériences (en collaboration avec M. KERN) exécutées tout d'abord en milieu benzénique rigoureusement anhydre, et plus tard dans les conditions employées par Schaarschmidt, ont fourni des résultats quelque peu différents. Tous les essais qui portent sur l'emploi de quantités équimoléculaires de $C^6H^5N(CH^3)^2$ et de N^2O^4, à des températures ne dépassant pas 10°, conduisent à un mélange de *p*-nitroso- et de *p*-nitrodiméthylaniline. La liqueur benzénique obtenue p. ex. avec le mélange de 24gr,2 diméthylaniline dans 200 cc. benzène et 18gr,4 de N^2O^4 dans 100 cc. de benzène est au début brune et devient rapidement verte. Elle abandonne un précipité cristallisé brunâtre qui, recueilli après 68 h., filtré et séché, sent légèrement la formaldéhyde. Il se compose d'une façon prépondérante de nitrate de *p*-nitrosodiméthylaniline que l'on peut dissoudre dans l'eau et séparer de *p*-nitrodiméthylaniline insoluble. Le filtrat benzénique permet de recueillir, par concentration et cristallisation, une nouvelle quantité de *p*-nitrodiméthylaniline. Les eaux-mères, enfin, renferment encore de la *p*-nitrodiméthylaniline à côté de son isomère *o*-, que l'on peut séparer par distillation fractionnée. L'isomère o- est huileux et a été identifié par son picrate, fusible à 102°.

L'action de N^2O^4 sur la $C^6H^5N(CH^3)^2$ est par conséquent à représenter par les équations suivantes :

(I) $$C^6H^5N(CH^3)^2 + N^2O^4 = NO^2\text{-}C^6H^4\text{-}N(CH^3)^2 + HNO^2$$

(II) $$C^6H^5N(CH^3)^2 + HNO^2 = NO\text{-}C^6H^4\text{-}N(CH^3)^2 + H^2O$$

(III) $$N^2O^4 + H^2O = HNO^3 + HNO^2$$

(IV) $$NO\text{-}C^6H^4N(CH^3)^2 + HNO^3 = \underset{NO^3}{HON{=}C^6H^4{=}N(CH^3)^2}$$

En utilisant dans les mêmes conditions un excès de N^2O^4 p. ex. 2 mol. (soit 36gr,8 dans 100 cc. benzène) sur 1 mol. diméthylaniline) (24gr,2 dans 200 cc. benzène, il se forme principalement la 2.4-dinitrodiméthylaniline qui cristallise de la liqueur benzénique en la concentrant par évaporation, après l'avoir traitée avec une solution de Na^2CO^3. Les eaux mères contiennent de petites quantités de *p*-nitrodiméthylaniline.

N'ayant pu déceler de nitrosodiméthylaniline, le mécanisme de la réaction répond sans doute aux équations :

$$p\text{- ou } o\text{-}NO^2\text{-}C^6H^4\text{-}N(CH^3)^2 + N^2O^4 = p\text{- ou } o\text{-}(NO^2)^2\text{-}C^6H^3\text{-}N(CH^3)^2 + HNO^2$$

$$NO\text{-}C^6H^4\text{-}N(CH^3)^2 + N^2O^4 = p\text{-}NO^2\text{-}C^6H^4\text{-}N(CH^3)^2 + N^2O^3$$

Nous avons démontré dans un essai spécial qu'en effet l'hypoazotide oxydait la *p*-nitrosodiméthylaniline en dérivé *p*-nitré.

Nous devons aussi assigner une place particulière à certains hydrocarbures aromatiques qui, vraisemblablement, en vertu d'une structure moléculaire spéciale, bénéficient d'un pouvoir d'addition prononcé. Le naphtalène et notamment l'anthracène rentrent dans cette catégorie. Le premier fournit aisément de l'α-nitronaphtalène et de l'ac. HNO^2 (1), et le second capte avec rapidité deux groupes NO^2 pour donner naissance au dinitro-dihydroanthracène. Meisenheimer (2) identifia ce dinitrure typique qu'il assimila à celui du stilbène. L'assimilation est bien justifiée en considérant la configuration structurale de l'anthracène interprétée par l'hypothèse de Thiele sur les valences partielles. Celle-ci assure à l'anthracène deux C médians (9 et 10) doués d'une activité nettement oléfinique :

H 9 10 H $\xrightarrow{+ N^2O^4}$ H NO^2 H NO^2 $\xrightarrow{[- HNO^2]}$ H NO^2

Le dinitrure obtenu, abandonne, d'autre part, sous l'influence d'alcali, une mol. d'ac. nitreux et se transforme en mésomononitroanthracène.

La passivité du benzène et de ses dérivés vis-à-vis de l'hypoazotide est patente, surtout à froid.

A. R. Leeds (3) introduisit pendant plusieurs jours un courant d'hypoazotide gazeux dans le benzène refroidi, et constata à côté d'un dégagement d'oxyde azoteux, la formation peu nette de nitrobenzène, d'ac. oxalique et d'ac. picrique. Le benzène bouillant fournit, en outre, des aiguilles jaunes, fusibles à 215°, de la formule de la quinone, et un produit insoluble dans l'alcool.

H. Wieland et C. Reisenegger (4), A. Schaarschmidt (5) et d'autres

(1) H. Wieland et coll., *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 1780. — A. Schaarschmidt, *Zeit. angew. Chem.*, 1926, t. 39, p, 1458.

(2) *Lieb. Ann.*, 1902, t. 323, p. 206, 212 ; 1904, t. 330, p. 149.

(3) *Loc. cit.* Voir également Friedburg, *Am. chem. Soc.*, 1882, t. 4, p. 252. — Friedburg et Mandel, *Am. chem. Soc.*, 1890, t. 12, p. 7. — Frankland et Farmer, *Journ. chem. Soc.*, 1901, t. 79, p. 1856.

(4) *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 1776.

(5) *Zeit. angew. Chem.*, 1923, t. 36, p. 533 ; 1926, t. 39, p. 1457.

confirmèrent l'inertie de l'hypoazotide qui est d'ailleurs en parfaite concordance avec celle des halogènes, dans les mêmes conditions. Mais alors que l'on dispose de nombreux agents chimiques catalytiquement efficaces pour activer ces derniers, l'hypoazotide (1) reste en général inaltéré ou exerce une activité qui n'est plus exclusivement nitrante. H. Wieland et son collaborateur qui essayèrent sans résultat les divers catalyseurs habituels, ainsi que les nitrométaux de Sabatier et Senderens, reprirent sans plus de succès l'emploi de températures élevées, en chauffant le benzène et l'hypoazotide en quantités équimoléculaires, en tube scellé à 80°. Bien qu'une grande partie de benzène demeurât inaltéré, la formation minime de nitrobenzène était déjà accompagnée de celle d'acide carbonique, d'ac. oxalique et surtout de trinitrobenzène et d'ac. picrique.

Bass et Johnson (2) eurent recours à l'action de la lumière du soleil sans pouvoir davantage en tirer un parti transcendant.

Les résultats n'ont été guère plus favorables en utilisant le principe d'une pression que nous-mêmes (3) réalisions, en opérant en présence de charbon actif. Ce dernier constitue un puissant absorbant qui se manifeste aussi bien pour les vapeurs du benzène que pour celles de l'hypoazotide. L'absorption se fait avec une forte élévation de température que l'on peut régler à l'aide d'un bain réfrigérant. Tout en variant les conditions, les quantités de nitrobenzène restèrent minimes. Le charbon actif finit d'ailleurs par réagir, en s'oxydant (acide mellitique).

Les travaux de A. Schaarschmidt (4), guidés par le même raisonnement, de communiquer « catalytiquement » au benzène et à l'hypoazotide une activité réciproque appropriée, y réussissent par l'emploi de certains chlorures metalliques tels que les $AlCl^3$ et $FeCl^3$ (5). Ces chlorures sont doués de la propriété d'animer le radical benzénique et de le rendre apte à réagir comme des oléfines. Benzène, toluène, chlorobenzène, etc. en préseuce des dits chlorures, captent en effet, avec avidité exothermique, les éléments de l'hypoazotide pour former des combinaisons de compositions complexes et apparemment bien définies. Le benzèue p. ex. fournit les deux composés :

$$2AlCl^3.3C^6H^6.3N^2O^4 \; ; \quad FeCl^3.2C^6H^6.2N^2O^4$$

qui sont solubles, en rouge, dans un excès de l'hydrocarbure. Ils y sont parfaitement stables en l'absence d'humidité. De nature saturée,

(1) Wolffenstein préconise l'emploi du Hg ou de sels de Hg dans le brevet D. R. P. 214 045 Fdl, IX, p 142, mais voir à ce sujet le commentaire de H. Wieland, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 1777.

(2) *Am. chem. Soc.*, 1924, t. 46, p. 456.

(3) M. Battegay et A. Rasoumeeff, *Bull. Soc. chim.*, Proc. verb., 1926, p. 34.

(4) *D. ch. G.*, 1924, t. 57, p. 2065; demande de brevet all. 61425, IV, p. 120 du 15 avril 1921.

(5) L'action de l'hypoazotide sur les homologues du benzène sans agents activants, voir A. Schaarschmidt et Smolla, *D. ch. G.* 1924, t. 57, p. 32.

ils ne réagissent ni avec un excès d'hypoazotide, ni avec les halogènes.

L'eau les décompose rapidement en leur retirant, sans doute, le $AlCl^3$ ou le $FeCl^3$, et en abandonnant le résidu [$C^6H^6N^2O^4$] qui se scinde immédiatement en $C^6H^5NO^2$ et HNO^2. Le nitrobenzène ainsi formé passe dans l'excès de l'hydrocarbure mis en œuvre. Il en est séparé par distillation. On obtient, d'autre part, un liquide aqueux contenant le chlorure métallique et l'ac. nitreux. Ce dernier subit la transformation habituelle en HNO^3 et NO que l'on recueille et réoxyde :

$$3HNO^2 = H^2O + HNO^3 + 2NO$$

Le benzène et notamment les halogénobenzènes réagissent nettement. Ils donnent uniquement les dérivés mononitrés avec des rendements qui, comptés sur 50 0/0 N^2O^4 (1), se rapprochent de la théorie, La nitration des halogénobenzènes conduit surtout à l'isomère para, sans que la température n'exerce, comme dans la nitration habituelle une influence marquée.

Les résultats obtenus sur le toluène et ses homologues sont plus complexes. L'obtention de leurs derivés mononitrés se trouve toujours accompagnée de produits d'oxydation exempts de N dont la quantité augmente avec l'abaissement de la température. Celle-ci entrave l'action nitrante sans empêcher l'effet d'oxydation.

En général, les résultats ne sont satisfaisants qu'en excluant la moindre trace d'humidité qui déclanche une formation prématurée d'ac. HNO^3. Celui-ci agit sur l'ac. HCl provenant du chlorure métallique hydrolysé. Le Cl ainsi formé est catalysé par le $AlCl^3$ et fournit des produits chlorés.

Le procédé de A Schaarschmidt, au $AlCl^3$ ou $FeCl^3$, assure sans aucun doute, la possibilité de nitration d'hydrocarbures benzéniques et de leurs derivés, habituellement réfractaires à l'hypoazotide. Son application pratique est limitée par les considérations susdites, et elle se heurte, d'autre part, à notre avis, au problème d'une récupération rationnelle des sous-produits formés. Cet avis tient compte des principes envisagés par A. Schaarschmidt (2) et d'après lesquels : 1° le NO dégagé serait transformé en NO^2 ou HNO^3, et 2° l'ac. HNO^3 aqueux ainsi que le $AlCl^3$ seraient traités par NH^3, pour recueillir du NH^4NO^3, NH^4Cl et de l'$Al(OH)^3$ pur.

Théorie du procédé Schaarschmidt et réaction de Friedel et Crafts.

A. Schaarschmidt interprète le mécanisme de son procédé de nitration, en admettant dans les combinaisons complexes ($2AlCl^3.3N^2O^4.3C^6H^6$) ou ($FeCl^3.2N^2O^4.2C^6H^6$), la présence de l'un des différents nitrosates isomères qu'il avait observés dans les produits de réaction de l'hypoazotide sur certaines olefines (3). Ici, le nitro-

(1) Il se forme toujours des produits secondaires amorphes probablement au dépens du benzène en excès.

(2) *D. ch. G.*, 1924, t. **57**, p. 2069; *Zeit. angew. Chem.*, 1926, t. **39**, p. 1459.

(3) *Zeit. angew. Chem.*, 1924, t. **37**, p. 911, 933, 938; v. p. 5.

sate serait cependant uniforme. Il dériverait du *p*- ou *o*-dihydrobenzène et constituerait un nitronitrite, stabilisé par le chlorure métallique :

H NO² — H ONO ou H NO² — H ONO

L'hypoazotide (N^2O^4) ferait ainsi fonction d'un anhydride d'acides mixte ($NO.O.NO^2$ = nitrate de nitrosyle) susceptible de se prêter comme tout anhydride d'acide, à la réaction de Friedel et Crafts. La nitration à l'hypoazotide d'après Schaarschmidt serait, par conséquent, un nouvel exemple de cette réaction fondamentale. Schaarchmidt, en y caractérisant les termes complexes précités, suppose que ceux-ci y interviennent d'une manière générale, et il en déduit une explication correspondante du mécanisme (1), qui vient compléter avantageusement les hypothèses émises, à ce sujet, jusqu'à présent (2) :

Le benzène et ses congénères engendrent, en première phase, dans une réaction réversible, avec les $AlCl^3$ et $FeCl^3$ (3) des produits d'association moléculaire, où le radical benzénique se voit obligé de déployer les forces affinitaires habituellement neutralisées intramoléculairement (I). Les doubles liaisons y prennent ainsi une allure oléfinique et elles ont tendance à créer des dérivés de l'ortho- et du paradihydrobenzène qui retiennent, en outre, à la faveur de valences résiduelles, les chlorures métalliques :

$$AlCl^3 + C^6H^6 \rightleftarrows (AlCl^3 \ldots C^6H^6) \qquad (I)$$

La seconde substance participant à la synthèse du composé dihydrobenzénique (halogénures d'alcoyle, halogénures d'acide, halogènes) est sans doute également affectée par le chlorure métallique (4). Celui-ci y favorise vraisemblablement la dislocation de

(1) *Zeit. angew. Chem.*, 1924, t. **37**, p. 286.

(2) Voir Friedel et Crafts, *C. R.*, t. **84**, p. 1392 ; *Ann. Chim.* (6), t. **1**, p. 449. — Kaprivin, *Bull. Soc. Imp nat. de Moscou*, 1908, p. 176. — Norris et Couch, *Am. chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 2329. — Dahzens, *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 707. — Kondakoff, *Bull. Soc. chim.* (2), 1892, t. **7**, p. 576. — Blanc, *Bull. Soc. chim.* (2), 1898, t. **19**, p. 702. — Boeseken, *R.*, 1913, t. **32**, p. 184 ; *R.*, 1911, t. **30**, p. 148. — H. Wieland, *D. ch. G.*, 1922, t. **55**, p 2246. — Schhoeter, *D. ch. G.*, 1924, t. **57**. p. 1990.

(3) Gustavson, *D. ch. G.*, 1878, t. **11**. — Page, *Lieb. Ann.*, 1884, t. **225**, p. 206.

(4) A. Besson, *loc. cit.* — V. Thomas, *loc. cit.* concernant $N^2O^4 + AlCl^3$ ou $FeCl^3$, puis G. Perrier, *C. R.* 1893, t. **116**, p. 1298. — M. Boeseken, *R*, 1900, t. **19**, p. 19. — H. Kronberg, *Journ. pr.* (2), 1900, t. **61**, p. 494. — G. Gustavson, *Journ. pr.* (2), 1903, t. **68**, p. 209; 1905, t. **72**, p. 57. — Schmidlin, *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 902.

la molécule en deux radicaux qui sont captés par le noyau benzéaique activé. Selon la nature de ces deux radicaux, les liaisons affinitaires en jeu s'équilibrent plus ou moins parfaitement, et forment un terme complexe ultime plus ou moins stable (II):

$$\left(AlCl^3 \ldots C^6H^6 \begin{smallmatrix}\nearrow \\ \searrow\end{smallmatrix}\right) + R_1R_2 \rightarrow \left(AlCl^3 \ldots C^6H^5 \begin{smallmatrix}\nearrow R_1 \\ \searrow R_2\end{smallmatrix}\right) \quad (II)$$

Le degré de stabilité de ce terme imprime, d'autre part, à la réaction de Friedel et Crafts, son allure soit moléculaire soit catalytique. Elle est moléculaire lorsque le produit complexe final est stable, puisqu'alors, ses parties constitutives, y compris le chlorure métallique, sont combinées en proportions moléculaires bien définies. Le cas de l'hypoazotide en serait un exemple typique. On obtient avec le benzène les composés stables suivants :

$$\left[(AlCl^3 \;\vdots\!\!\equiv\!\!)^2 \equiv \left(C^6H^6 \begin{smallmatrix}\nearrow NO^2 \\ \searrow ONO\end{smallmatrix}\right)^3\right] \quad \left[FeCl^3 \equiv \left(C^6H^6 \begin{smallmatrix}\nearrow NO^2 \\ \searrow ONO^3\end{smallmatrix}\right)\right]$$

La réaction de Friedel et Crafts est par contre d'ordre catalytique lorsqu'elle aboutit à un complexe instable, où le groupe dihydrobenzénique se scinde et reforme un noyau benzénique normal. Dans ce cas, il y a, en même temps, abandon du chlorure métallique qui rentre à nouveau en jeu :

$$\left(AlCl^3 \ldots C^6H^6 \begin{smallmatrix}\nearrow \\ \searrow\end{smallmatrix}\right) + CH^3Cl \rightarrow \left(AlCl^3 \equiv C^6H^6 \begin{smallmatrix} CH^3 \\ Cl\end{smallmatrix}\right)$$

$$\left(AlCl^3 \equiv C^6H^6 \begin{smallmatrix}\nearrow CH^3 \\ \searrow Cl\end{smallmatrix}\right) \rightarrow AlCl^3 + C^6H^5CH^3 + HCl$$

Ces phénomènes ont lieu dans l'alcoylation et l'halogénation du benzène. L'allure catalytique de la réaction peut cependant être voilée et apparaître moléculaire, dans le cas où des additions secondaires permettent aux produits de synthèse ou de réaction de fixer du chlorure métallique. L'obtention des cétones, p. ex. au moyen de chlorures ou d'anhydrides d'acides, illustre cette éventualité. La cétone obtenue se combine en effet au $AlCl^3$ dans des proportions moléculaires définies :

$$(AlCl^3 \ldots C^6H^6) + CH^3\text{-}C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow Cl\end{smallmatrix} \rightarrow \left(AlCl^3 \equiv C^6H^6 \begin{smallmatrix} COCH^3 \\ Cl\end{smallmatrix}\right) \rightarrow$$

$$\underbrace{AlCl^3 + C^6H^5\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH^3}_{C^6H^5\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=O \ldots AlCl^3} + HCl$$

Il est peut-être intéressant de signaler, à cet endroit, une certaine anteriorité dans l'emploi de la réaction de Friedel et Crafts pour la nitration. Elle fut réalisée en 1903 par Eyvind Boedtker (1) qui n trait le benzène et le toluène en présence de $AlCl^3$ avec le nitrate d'éthyle.

Nitration à l'hypoazotide en présence d'acide sulfurique concentré.

Nons rapportant, d'autre part, à un certain parallélisme qui peut être établi entre la réaction de Friedel et Craits et le procédé de synthèse, où l'ac. H^2SO^4 conc. se substitue au $AlCl^3$ pour combiner p. ex. des carbures éthyleniques et aromatiques, nous avons pensé que l'action de l'ac. sulfurique pourrait également jouer dans la nitration à l'hypoazotide.

A. Brochet (2) combine p. ex. le benzène et l'hexène en quantités équimoléculaires sous l'influence de 10 0/0 de leur poids d'ac. H^2SO^4 ord. de 66° Bé et obtient l'hexylbenzène :

$$C^6H^6 + CH^3(CH^2)^3CH = CH^2 + H^2SO^4 \ 66° \ Bé \longrightarrow C^6H^5\text{-}C^6H^{13}$$

L'ac. H^2SO^4. tout en agissant sur l'oléline, active vraisemblablement le noyau benzénique.

Cette hypothèse trouve un puissant appui dans les résultats des expeliences d'halogénation du benzène (3). Celui-ci, en présence d une quantité relativement petite d'ac. H^2SO^4 à 90 0/0 se chlore et se brome aussi facilement qu'avec les $AlCl^3$ ou $FeCl^3$.

Nous avons réalisé ainsi, même à basse température, des chlorurations quantitatives. En abaissant la temperature au-dessous de 0°, la formation du produit d'addition $C^6H^6Cl^6$ est singulièrement favorisee.

Nous admettons des circonstances analogues en introduisant de l'hypoazotide gazeux ou liquide dans un carbure benzénique, p. ex. le benzène en présence d'acide H^2SO^4 concentrée (4).

L'absorption de l'hypoazotide est en effet rapide et intégrale, et la température a tendance à s'élever. Elle est cependant facilement

(1) *Bull Soc. chim*, 1908 (4), t. 3, p. 727.

(2) *C. R.*, 1893, t, 117, p. 115; ici se rangent à notre avis, également les synthèses d'hydrocarbures par condensation des alcools avec des dérivés benzéniqnes : F. VALENTINER. brev. fr. 208872 (15 oct. 1890), brev. angl. 1587 8 déc. 1890) ; E. NOELTING, *D. ch. G.*, 1892, t. 25, p. 790. (On introduit les quantités équimoléculaires de *m*-xylène et d'alcool isobutyliqne dans 5 fois la quantité d'ac. H^2SO^4 66° Bé en ne dépassant pas 4 °, et on obtient le tert. butyl-*m*-xylène identique à celui de la synthèse de Friedel et Crafts avec le chlorure d'isobutyle). V d'autre part. A. VERLEY, *Bull. Soc. chim*,, 1898 (3), t. 19, p. 72; E. BOEDTKER, *Bull. Soc. chim.*, 1904, t. 31, p. 965.

(3) En collaboration avec M Kern. — Voir d'autre part Juvalta D.R P. 50177; Bayer C°, D. R. P. 107721 ; B. A. S. F. D. R P 216071; Bayer C°, D. R. P. 228901, *Mon. f. Ch.*. t. 35, p. 269; Villiger. *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 3538.

(4) En collaboration avec M. Rasoumeeff.

maintenue aux environs de 15-20°. Le carbure se nitre et consomme 50 0/0 de l'hypoazotide mis en œuvre. Les autres 50 0/0 se retrouvent quantitativement à l'état d'ac. nitrosylsulfurique dans l'ac. H^2SO^4 en excès

On peut exprimer le résultat de cette réaction par l'équation générale :

$$R\text{-}H + N^2O^4 + H^2SO^4 = R\text{-}NO^2 + NO^2SO^3H + H^2O$$

où R-H représente le terme à nitrer. Avant d'essayer d'en approfondir le mécanisme, nous tenons à signaler la simplicité de l'exécutiou et eu préciser les détails qui ont permis d'obtenir le rendement des exemples réunis daus le tableau suivant :

Produits de départ mis en œuvre					Rendements en produits nitrés calculés sur N^2O^4 mis en œuvre 0/0
Terme à nitrer	grammes	N^2O^4 gr.	H^2SO^4 gr.	conc. H^2SO^4 0/0	
Benzène	50	50	350	80,2	95
Toluène	50	50	609	77,6	94
o-Xylène	50	44	400	78,8	77
m-Xylène	50	44	600	77,6	89
p-Xylène	50	44	400	78,8	95
Chlorbenzène	150	52	370	84,5	95
Nitrobenzène	61	47	250	100,0	94
Anthraquinone	20	9,5	100	Oleum à 5 0/0	84,5

Nous employons de préférence l'hypoazotide à l'état liquide. Nous le plaçons en quantité bien déterminée dans une boule à brome entourée d'un entonnoir formant double paroi pour recevoir de la glace. L'hypoazotide ainsi refroidi, est facilement maniable. Son introduction dans l'appareil de réaction est réglée à volonté. Ce dernier, chargé du mélange de l'ac. H^2SO^4 et du produit à nitrer, est constitué par un ballon à 4 tubulures recevant un thermomètre, un réfrigérant ascendant, la susdite boule à brome et un agitateur approprié. Le mélange est bien agité pendant toute la durée de l'opération.

La concentration optimum de l'ac H^2SO^4 à employer, dépend de la passivité du produit à nitrer. Elle ne doit cependant ni provoquer de sulfonation, ni compliquer la séparation des produits de réaction. Elle doit assurer, d'autre part, un remploi économique de l'acide résiduaire et surtout de l ac. NSO^5H formé. Pour le cas du benzène, p. ex., en opérant à la température ordinaire (15-20°), cette concentration est aux environs de 80 0/0 H^2SO^4. En ce qui concerne la quantité d'ac. H^2SO^4 à mettre en œuvre, elle est tout d'abord fonction de l'équation précitée qui en établit le rapport

avec l'hypoazotide ou le terme à nitrer. La quantité d'acide devra ensuite être telle que la dilution produite par l'ac. NSO^5H et l'eau formée, n'abaisse pas la concentration en H^2SO^4 au-dessous de la limite où la nitration s'arrête.

Cela ressort nettement d'essais comparatifs dont nous réunissons les résultats de quelques exemples dans le tableau suivant :

N°	Produits mis en œuvre			Concentration H^2SO^4 0/0	Produits obtenus			
	Benzène gr.	N^2O^4 gr.	H^2SO^4 gr.		Récup. Benzène gr.	$C^6H^5NO^2$ gr.	$C^6H^5NO^2$ 0/0	$HNSO^5$ gr.
1	100	94	360	78,4	52	69,2	54,0	115,3
2	100	103,6	800	78,8	7,0	137,0	99,6	143,6
3	100	96	370	80,5	34,6	94,5	73,0	132,5
4	100	111,6	796	80,5	»	148,0	99,6	154,6

N°	NO^2 contenu dans		N^2O^4 perdu 0/0	Composition de l'acide résiduel			
	$C^6H^5NO^2$ gr.	Ac. résid. gr.		H^2O 0/0	HNO^3 0/0	$HNSO^5$ 0/0	H^2SO^4 0/0
1	25,4	56	6,3	21,6	4,6	26,8	45,9
2	51,4	51,8	0,4	21,0	»	17,0	60,7
3	35,2	46,8	7,0	20,4	2,4	30,8	45,3
4	55,4	55,8	0,4	20,8	»	17,9	60,7

Ces résultats démontrent que la nitration du benzène se poursuit intégralement, à la température de 15-20°, aux dépens de l'hypoazotide, lorsque l'ac. H^2SO^4 résiduaire final présente une concentration qui ne tombe pas au-dessous de 60,7 0/0 H^2SO^4. La nitration s'arrête par contre lorsque cette limite est dépassée. L'hypoazotide est alors incomplètement absorbé sous forme d'ac. HNO^3 et d'ac. NSO^5H.

A cet égard, la récupération d'un excès d'hypoazotide est plutôt délicate, et il y a, par conséquent, avantage à ne pas en faire usage, et à assurer au contraire sa consommation complète par la présence d'un excès approprié du terme à nitrer. Ce dernier, dans le cas du benzène et de ses dérivés p. ex., forme, alors, avec le produit de nitration, une couche liquide supérieure facile à décanter de l'ac. résiduaire. On en élimine les dernières traces par des lavages à l'eau et par un traitement au Na^2CO^3. Les eaux de lavage

acides sont incolores et les lessives alcalines ue se colorent eu jaune clair qu'au début. La distillation fractionnée conduit finalement an produit nitré avec les rendements précités.

Récupération de l'acide résiduaire.

En considérant l'ac. résiduaire qui renferme normalement une mol. d'ac. NSO^5H par mol. de produit nitré, soit 50 0/0 de l'hypoazotide mis en œuvre, il est évident que, dans une exploitation pratique, sa récupération rationuelle est d'importance primordiale.

Nous rappelons qu'une dilution appropriée de l'ac. résiduaire avec de l'eau, jusqu'au point où l'ac. NSO^5H s'y décompose (51° Bé 64-65 0/0 H^2SO^4), sépare la totalité de l'anhydride azoteux fixé. La décomposition fournit, à côté de l'ac. H^2SO^4 régénéré, de l'ac. HNO^3 et de l'oxyde azotique (NO) :

$$NSO^5H + H^2O = H^2SO^4 + HNO^2$$
$$2(HNO^2) + NO^{2\prime} + H\cdot = H\cdot + NO^{3\prime} + 2NO + H^2O$$

Ce principe crée cependant, outre l'inconvénient d'une dilution inopportune de l'ac. résiduaire (dont la quantité est d'ailleurs plus considérable que dans le procédé de nitration habituelle), la difficulté de récupérer économiquement, d'une part l'ac. HNO^3 et, d'autre part, l'oxyde azotique (NO) transformé en NO^2 ou HNO^3.

La dénitrification envisagée dans le brevet allemand de H. Wolff (1), sur lequel nous aurons à revenir, est basée en partie sur ce principe (2). Les vapeurs nitreuses expulsées de l'ac. résiduaire par une dilution aqueuse à chaud, sont, il est vrai, ensuite oxydées à l'air et absorbées dans un ac. H^2SO^4 à 66° Bé pour conduire au mélange d'ac. HNO^3 et d'ac. NSO^5H qui est préconisé pour la nitration :

$$2(HNO^2) = H^2O + N^2O^3$$
$$N^2O^3 + O = N^2O^4$$
$$N^2O^4 + H^2SO^4 = HNO^3 + NSO^5H$$

L'inconvénient de la dilution de l'acide résiduaire y subsiste. Il est par contre supprimé dans l'application du procédé norvégien (3) qui repose sur le fait qu'une solution d'ao. NSO^5H dans un ac. H^2SO^4 de 90 0/0 cède, à la cuisson, la totalité des oxydes d'azote fixés. La réoxydation en hypoazotide et la régénération d'un ac. H^2SO^4 concentré, permettent immédiatement leur remploi pour une nouvelle nitration. Cette récupération offre, certes, l'avantage d'un principe simple. Il ne nécessite qu'un degré de concentration approprié de l'ac. H^2SO^4 et une source de chaleur convenable.

Nous avons repris d'autre part les essais de résolution du pro-

(1) D. R. P. 310772, 1921 : Fdl., t. 12, p. 1104.
(2) Voir également Jensen, brev. amér. 1 197.295 du 5 sept. 1916.
(3) D. R. P. 318091, 1919, Norsk Hydro Elektrisik Kvaelstofaktielselskab Christiana.

blème de la récupération de l'ac. résiduaire, en étudiant les possibilités d'y oxyder intégralement l'ac. nitrosylsulfurique en ac. nitrique. Cette récupération, qui présente également de l'intérêt au point de vue de la fabrication moderne de l'ac. nitrique, est basée sur le mécanisme exprimé par l'équation suivante :

$$2NSO^5H + 2O + 2H^2O = 2HNO^3 + H^2SO^4$$

Elle implique une régénération d'ac. sulfurique avec absorption d'une quantité équimoléculaire d'eau.

L'ac. NSO^5H en solution sulfurique concentrée est remarquablement stable. Birger F. Halvorsen (1) l'y oxyde en employant, après addition d'une petite quantité d'eau, des agents d'oxydation appropriés tels que MnO^2, PbO^2, acide chromique, chromates, ozone ou eau oxygénée.

L'action prolongée d'oxygène pur ou atmosphérique bien desséché est par contre, pour ainsi dire, sans effet à la température ordinaire. En élevant cependant celle-ci, l'oxydation peut être réalisée, à en juger d'après les résultats des expériences effectuées dans une colonne verticale garnie de corps de remplissage appropriés, et dans laquelle la liqueur sulfurique circule de haut en bas et le courant d'oxygène dans le sens inverse, ménageant de cette façon un contact intime et prolongé des réactifs. Le parcours inférieur de la colonne, entouré d'une gaine de chauffage électrique, porte la température du liquide au degré convenable pour l'oxydation. Celui-ci est fonction de la concentration en ac. H^2SO^4. La partie supérieure de la colonne est froide et les gaz en sortent à une température inférieure à 20°. L'oxygène s'y trouve en excès. En faisant, p. ex., circuler ainsi pendant 4 h., 100 cc. d'un ac. résiduaire à 73 0/0 H^2SO^4, qui contient 13^{gr},8 NSO^5H, nous avons pu en oxyder, en portant le parcours chauffable à 80°, 9^{gr},8 soit 82,35 0/0. La différence comporte des pertes (2^{gr},1) et de l'ac. NSO^5H inaltéré (1^{gr},9).

Les résultats de l'oxydation de l'ac. HSO^5H dans l'ac. résiduaire sont plus favorables encore, en l'effectuant par l'oxygène anodique.

Il convient de rappeler que la dissolution sulfurique de l'ac. NSO^5H a été déjà soumise à l'action du courant électrique par A. Gurcman (2). Cette action provoque la décharge de cations qui dégagent, à la cathode de l'électrolyseur, de l'H et du NO. Ces deux gaz peuvent être recueillis, mesurés et identifiés. Les anions déchargés à l'anode cèdent de l'oxygène et régénèrent de l'ac. H^2SO^4. L'oxygène peut être également récupéré. A. Gurcman a opéré sur des liqueurs sulfuriques de densité différente, et il obtint, avec un ac H^2SO^4 à $d = 1,837$, contenant 0,316 0/0 de N^2O^3, exclusivement de l'NO avec une perte en produits azotés de 16 0/0. La formation de NO fut bien moins nette dans une liqueur sulfurique à $d = 1,65$. Les pertes en produits azotés furent de 25,3 0/0. On remarque que l'ac. HNO^3 ne peut se former convenablement dans ces conditions puisqu'il subit, de suite, après sa formation, une

(1) Brev. amér. n° 892516 du 7 juillet 1908.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1894, t. 7, p. 161.

réduction par l'hydrogène et l'ac. azotique engendré simultanément. Les résultats numériques de Gurciman démontrent que l'oxydation ne se réalise que d'une façon insignifiante et seulement dans les liqueurs sulfuriques plus diluées. A. Gurciman ne visait d'ailleurs sans doute pas à une oxydation. Il envisageait vraisemblablement la libération et le dégagement de l'oxyde d'azote, sans avoir besoin de diluer ou de chauffer la liqueur sulfurique dans laquelle l'oxyde d'azote avait été capté, pour y être concentré.

L'oxydation du bisulfate de nitrosyle en liqueur sulfurique, par l'oxygène anodique, devient cependant nette (1) en prenant des dispositions qui empêchent tout phénomène de réduction. Nous atteignons ce but par l'emploi d'un diaphragme poreux qui abrite la cathode en plomb et la liqueur cathodique. Celle-ci se compose d'acide sulfurique ordinaire d'une concentration qui doit être assez rapprochee de celle de la liqueur anodique pour atténuer, dans la mesure du possible, les phenomènes de diffusion osmotique (2). La concentration doit assurer d'autre part, une conductibilité électrique économique sans donner lieu à des décomposition inopportune du bisulfate de nitrosyle.

Nous avons choisi, p. ex., dans le cas de l'ac. résiduaire de la nitration du benzène, un acide sulfurique d'environ 73 0/0. L'acide résiduaire en question est constitué par une liqueur sulfurique d'environ 73 0/0 H^2SO^4 contenant 2 à 4 0/0 de NO à l'etat de bisulfate de nitrosyle à oxyder. Cet acide résiduaire, remarquablement stable, est placé dans le compartiment anodique où l'anode forme une grande surface de plomb protégée par du bioxyde de plomb spongieux.

En soumettant dans ces conditions au courant électrique l'ac. H^2SO^4 *pur* d'environ 73 0/0, celui-ci donne, conformement aux travaux de E. Muller et H. Schellbaus (3), en première phase :

$$2H^2SO^4 + 2OH' + 2\oplus = H^2S^2O^8 + 2H^2O$$

de l'acide persulfurique qui se décompose, en deuxième phase, pour former de l'acide de Caro :

$$H^2S^2O^8 + H^2O = H^2SO^5 + H^2SO^4$$

La présence d'un dépolarisant comme le bisulfate de nitrosyle rend cependant la formation de ces deux acides peu vraisemblable. Il n'est guère douteux que les acides persulfurique et de Caro ne se réduisent au moment même de leur formation. L'oxydation s'effectue, par conséquent, aux dépens de l'oxygène anodique

(1) BATTEGAY, RASOUMEEFF et BUSER : Les détails de cette étude feront l'objet d'un mémoire spécial.

(2) Fin Sparre, dans son brev. amér. 1.038.833 du 14 nov. 1911, préconise, dans un but similaire, l'emploi d'une liqueur cathodique composée d'eau renfermant un électrolyte, p. ex. de l'acide dilué et nécessitant de ce fait un courant électrique de nature spéciale.

(3) *Zeit. f. Elektroch.*, t. 13, p. 257.

formé par la décharge des anions $SO^{4''}$ sans que ceux-ci ait pu engendrer préalablement les acides précités :

$$SO^{4''} + 2HOH = H^2SO^4 + O + H^2O$$

L'oxydation du bisulfate de nitrosyle se fait d'ailleurs en partie indubitablement par l'oxygène effectivement dégagé :

$$2NSO^5H + 2O + 2H^2O = 2HNO^3 + 2H^2SO^4$$

Nous avons en effet pu démontrer que le rendement en acide nitrique est sensiblement diminué lorsqu'on opère comparativement, toutes conditions égales, en agitant la liqueur anodique.

L'emploi du diaphragme poreux supprime, dans l'oxydation anodique, les perturbations produites par l'action réductrice de l'H dégagé à la cathode. Nous empêchons ainsi la formation d'oxyde azotique. Nous avons pu réaliser, sur les ac. résiduaires à oxyder, des rendements en courant de 95 0/0 et en ac. HNO^3 de 92 0/0. Les expériences effectuées ont porté sur des acides résiduaires, exempts d'acide HNO^3, qui contenaient de 2 à 4 0/0 NO et de 73 à 77 0/0 H^2SO^4. Elles ont été exécutées également, avec le même résultat, sur des liqueurs d'absorption sulfuriques des oxydes d'azote, tels qu'ils se présentent dans la fabrication moderne de l'ac. HNO^3. La « concentration » de courant (1) optimum qui a permis d'obtenir les rendements précités, ne doit pas dépasser la valeur de 5,3 et la température de 20-25° (2).

Théorie de la nitration à l'hypoazotide en présence d'ac. H^2SO^4.

La nitration des différents carbures benzéniques avec l'hypoazotide en présence d'ac. H^2SO^4 conc., crée, dans les conditions que nous venons de décrire, des acides résiduaires colorés en *rouge*. Cette coloration est en général stable et elle augmente dans le cas du C^6H^6 par exemple, très visiblement avec la concentration de l'ac. H^2SO^4 employé. Elle n'est qu'orangé-rouge avec un ac. de 73-74 0/0 et vire au rouge franc et rouge foncé avec des acides H^2SO^4 de 82 0/0 et au delà.

Le toluène et notamment les xylènes se comportent de même et donnent des acides résiduaires très fortement colorés. Le chlorobenzène et le nitrobenzène, par contre, ne les donnent qu'en présence d'ac. H^2SO^4 plus concentré.

(1) Caractérisé par le quotient : $Q = \dfrac{\text{Densité de courant} \cdot 10^3}{0/0\ \text{NO mis en œuvre}}$, en exprimant par conséquent l'ac. NSO^5H en NO.

(2) Pour essayer d'illustrer, dans une certaine mesure, le côté économique du problème, nous signalerons les résultats des essais de laboratoire suivants : Nous avions, dans nos meilleures expériences, en employant une batterie d'accumulateurs de 4,4 volts, une intensité de 2,3 ampères sous un potentiel de 3,8 volts. L'énergie se calcula, dans ces conditions, pour 1000 gr. HNO^3, avec un rendement de courant de 90 0/0, à 3,56 KWH. En comptant 10 à 20 c. pour le KWH., cela représente pour 1000 gr. HNO^3 une dépense de 35 à 70 c.

Nous avons essayé d'élucider ces phénomènes, après avoir établi tout d'abord qu'ils n'étaient pas imputables à des impuretés. Nous rappelons à cet égard que l'on observe également des colorations rouges, mais très instables, lorsqu'on ajoute de l ac. HNO^3 concentré à certains hydrocarbures, et que l'on obtient, d'autre part, dans la nitration avec le mélange sulfonitrique habituel, en particulier dans le cas des xylènes, des acides résiduaires puissamment colorés.

En ce qui concerne les phénomènes produits par l'ac. HNO^3 seul, il suffit de faire l'expérience consistant à placer quelques cc. de C^6H^6 dans un tube à essai, et d'y ajouter prudemment, goutte à goutte, de l'ac. HNO^3 de 100 0/0. On remarquera, à la suite de chaque goutte, l'apparition d'une traînée rouge qui disparaît presque aussitôt. Les xylènes, tels quels ou dilués avec de l'ac. acétique cristallisable, se prêtent à des phénomènes colorés similaires mais plus persistants.

Nous pouvons admettre que l'ac. HNO^3 de cette concentration engendre, avec les carbures benzéniques, des produits d'association moléculaire qui sont colorés (1) comme ceux formés par exemple avec la benzaldéhyde, l'acétophénone, l'aldéhyde cinnamique et dont un certain nombre sont suffisamment stables pour pouvoir les isoler (2).

L'instabilité semble dépendre de la vitesse de modification de ces produits d'association qui se décolorent en donnant d'abord, dans le cas du C^6H^6 par exemple, un composé dihydrobenzénique hypothétique, puis du $C^6H^5NO^2$:

$$C^6H^6\text{---}HNO^3 \rightarrow \left[\begin{array}{c} H \quad OH \\ \diagdown\!\diagup \\ \| \quad \| \\ \diagup\!\diagdown \\ H \quad NO^2 \end{array}\right] \rightarrow H^2O + C^6H^5NO^2$$

La phase intermédiaire de l'addition des éléments de l'ac. HNO^3 sur la double liaison des hydrocarbures, a pu être mise en évidence, abstraction faite des exemples de nature oléfinique (3), dans le cas de l'anthracène.

Meisenheimer (4) a pu caractériser le terme d'addition intermédiaire, le nitro-dihydroanthranol sous forme de dérivés directs bien définis :

(1) H. Wieland, *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 201.
(2) G. Reddelien, *Journ. f. prakt. Ch.*, 1915, t. 91, p. 213.
(3) Les théories de la Chimie organique de Henrich (édit. 1925 Payot, Paris), p. 170. — H. Wieland et Sakellarios, *D. ch. G.*, 1919, t. 52, 898. — H. Wieland et Rahn, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 1770. — Houben-Weyl, 1924, t. 4, p. 110.
(4) *Lieb. Ann.*, *loc. cit.*

$R = -NO, -C^2H^5$
$-COCH^3$, etc.

La conception du composé dihydrobenzénique intermédiaire cadre d'autre part parfaitement avec la formation simultanée de nitrophénols que l'on constate toujours à côté du carbure nitré. Le composé dihydrobenzénique peut en effet également abandonner une mol. d'ac. HNO^2 et donner naissance à un phénol qui sera nitré à son tour (1). Il y a même moyen d'aiguiller d'une façon prépondérante la réaction daus ce sens par la présence de sels de mercure (2).

La coloration rouge de l'ac. résiduaire dans la nitration au N^2O^4 diffère complètement de celle produite par l'ac. HNO^3 seul. Nous avons déjà signalé sa stabilité. La liqueur sulfurique rouge provenant par exemple du benzène, peut être impunément débarrassée des dernières traces de $C^6H^5NO^2$ par des lavages répétés au C^6H^6, puis intégralement débenzolée, en l'abandonnant dans le vide. Elle se décolore par dilution avec de l'eau glacée en libérant du C^6H^6 à côté des produits de décomposition de l'ac. NSO^5H. Elle se décolore aussi par addition d'un excès d'ac. HNO^3, par exemple à 63 0/0, en formant du $C^6H^5NO^2$. L'eau oxygénée agit d'une façon similaire et donne également naissance à du $C^6H^5NO^2$.

Ces constatations analytiques mettent en évidence la participation du C^6H^6 à la formation de la liqueur rouge. Quelques essais systématiques en précisent le rôle. L'ac. résiduaire étant composé essentiellement d'une dissolution sulfurique de bisulfate de nitrosyle, nous établissons que ce dernier seul (sous forme de cristaux) n'entre pas en conflit avec le C^6H^6. De multiples expériences, dans les conditions les plus variées, en fournissent la preuve indubitable. Il suffit, par contre, d'ajouter à leur mélange de l'ac. H^2SO^4 conc. pour produire instantanément une magnifique liqueur rouge sang. Elle se produit également en introduisant inversement le benzène dans la dissolution sulfurique de NSO^5H ou en projetant ce dernier dans le mélange de C^6H^6 et d'ac. H^2SO^4.

La liqueur rouge est, par conséquent, la résultante de l'association des trois composantes C^6H^6, NSO^5H et H^2SO^4. Ils engendrent, cela n'est pas douteux, un composé qui a l'allure d'une combinaison moléculaire complexe. Elle est caractérisée par la forte coloration et la grande facilité de dissociation. Son obtention nécessite l'emploi d'ac. H^2SO^4 dont la concentration ne doit pas être inférieure à une

(1) Avec la possibilité d'une formation de nitrate d'indophénol-oxyde fortement coloré (K. H. Meyer, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 338).

(2) Marqueyrol et Loriette, *Bull. Soc. chim.*, 1919, p. 375.

certaine limite. L'ac. H^2SO^4 conc. communique alors, à notre avis, au noyau benzénique, conformément à l'hypothèse énoncée déjà plus haut, le degré d'activité qui lui permet de s unir à la molécule de bisulfate de nitrosyle :

$$xC^6H^6 + yNSO^5H + zH^2SO^4 \rightarrow (xC^6H^6 \ldots yNSO^5H \ldots zH^2SO^4)$$

La limite de conc. dans le cas du benzène est située aux environs de 74 0/0. Un tel acide saturé d'ac. NSO^5H ne fournit cependant (à 20°) qu'une liqueur faiblement colorée en rouge. Elle ne retient pas encore de C^6H^6 en quantité pratiquement séparable. Les acides de 80 0/0 et de 90 0/0 agissent bien plus énergiquement. Nous le démontrons par le tableau suivant. où nous comparons l'intensité de la coloration en rapport avec la quantité de benzène capté par le NSO^5H et les différents ac. H^2SO^4 :

N°	Concentrat. H^2SO^4 0/0	Concentrat. H^2SO^4 gr.	C^6H^6 gr.	NSO^5H gr.	Durée de l'agitation	Ac. résiduaire gr.	C^6H^6 capté gr.	Coloration de l'ac. résiduaire	C^6H^6 régénéré par décantation gr.	C^6H^6 perdu gr.
1	73/74	200	30	20	5 h.	219,7	»	rouge clair	29,0	1,0
2	80	200	30	20	5 h.	220,5	0,5	rouge	27,5	2,0
3	90	200	30	20	5 h.	226,5	6,5	rouge foncé	22,5	3,0
4	73/74	200	30	40	5 h.	240,5	0,5	rouge clair	29,0	0,5
5	80	200	30	40	5 h.	241,5	1,5	rouge	27,0	1,5
6	90	200	30	40	5 h.	218,5	8,5	rouge foncé	19,0	2,5

En augmentant davantage la conc. de l'ac. H^2SO^4, on intensifie quelque peu la coloration, mais la quantité de C^6H^6 fixé par l'ac. résiduaire, comprend alors déjà, par exemple, avec un ac. H^2SO^4 à 96 0/0, d'appréciables proportions de benzène sulfoné. Il convient de remarquer à cet égard, que l'ac. benzènesulfonique ne produit pas de coloration rouge Celle-ci, en outre, une fois formée, ne disparaît que lentement sous l'action d'ac. H^2SO^4 de concentration supérieure. On peut en déduire un nouvel appui pour la conception de la nature complexe du composé rouge puisque l'action sulfonante y est sensiblement entravée.

Partant de la liqueur rouge en milieu d'ac. à 90 0/0 H^2SO^4 qui nous paraissait la plus favorable, nous avons essayé en vain jusqu'à présent d'en séparer le complexe. Ni la diminution de l'ac. H^2SO^4 agissant en solvant, ni l'augmentation de l'ac. NSO^5H mis en œuvre, ne semble y aboutir. Les expériences, où nous augmentions progressivement la quantité d'ac. NSO^5H pour l'agiter 5 h. à 20°, avec un mélange invariable de C^6H^6 et d'ac. H^2SO^4 à 90 0/0, fournissent néanmoins des résultats numériques intéressants en ce sens, que l'on peut en dégager, dans une certaine mesure, pour le complexe, une proportion définie entre C^6H^6 et NSO^5H.

Le tableau suivant en donne l'illustration. Les quantités invariables de C^6H^6 et d'ac. H^2SO^4 à 90 0/0 mises en œuvre, sont de 40 gr. et 200 gr. ;

N°	H^2SO^4 à 90 0/0 gr.	C^6H^6 gr.	NSO^5H gr.	C^6H^6 récupéré gr.	C^6H^6 combiné gr.	C^6H^6 perte gr.	gr. C^6H^6 combiné corrigé gr.	Rapport entre C^6H^6 gr. combiné corrigé et NSO^5H gr.
1	200	40	0	39,2	»	0,8	»	»
2	200	40	10	35,5	4,5	0,8	3,7	$\frac{3,7}{10} = 0,37$
3	200	40	20	31,5	8,5	0,8	7,7	$\frac{7,7}{20} = 0,385$
4	200	40	30	30,0	10,0	0,8	9,2	$\frac{9,2}{30} = 0,306$
5	200	40	40	27,9	12,1	0,8	11,8	$\frac{11,8}{30} = 6,376$

$$\frac{\text{mol. } C^6H^6}{2 \text{ mol. } NSO^5H} = 0,307$$

Elles sont soumises, dans cinq essais comparatifs, à l'action de 0 gr. à 40 gr. d'ac. NSO^5H. Nous y précisons, par voie indirecte, la proportion correspondante de C^6H^6 combiné en déterminant le poids du C^6H^6 récupéré. Ce poids est corrigé de la perte de C^6H^6 inévitable qui provient de la technique du procédé. Cette perte est établie par l'essai témoin à blanc n° 1.

Le rapport entre les poids du benzène combiné et du NSO^5H mis en œuvre, apparaît sous la forme d'une valeur à peu près constante. Elle répond approximativement à la proportion de 1 mol. (78) C^6H^6 pour 2 mol. ($2 \times 127 = 254$) NSO^5H soit à 0,307.

Les acidés résiduaires rouges engeudrés par le toluène et les xylènes sont très semblables à ceux du benzène. Les phénomènes qui y interviennent se produisent encore plus facilement. Ils y sont sans doute de nature un peu plus complexe puisque les homologues du benzène sont moins réfractaires que la substance mère vis-à-vis de l'ac. NSO^5H. Nous avons constaté que le toluène et surtout les xylènes mélangés aux cristaux de sulfate de nitrosyle et agités plusieurs heures, fluissent par créer des produits de réactions fortement colorés en rouge. Les chaînes latérales de ces hydrocarbures y subissent vraisemblablement une oxydation et créent de l'ac. H^2SO^4 qui constitue le troisième participant nécessaire à la formation du complexe rouge.

Nous devons également attribuer à ce complexe la forte coloration présentée, quelquefois, par les ac. résiduaires dans la nitration habituelle avec le mélange sulfonitrique. Ce sont notam-

ment les acides résiduaires provenant des homologues du C^6H^6 qui y réduisent inévitablement, par leurs chaînes latérales, l'ac. HNO^3 en NSO^5H.

Nous mentionnions, par ailleurs, que l'ac. HNO^3 à 63 0/0, par exemple, réagit facilement avec le complexe rouge pour le décolorer en lui retirant le terme benzénique à l'état nitré. Cependant la coloration reparaît rapidement, et dans toute son intensité, lorsque la liqueur sulfurique décolorée est accompagnée d'un excès de benzène non fixé. Celui-ci engendre évidemment de nouveau le complexe rouge.

Les phénomènes de décoloration et de nitration produits dans ces circonstances peuvent être interprétés, à notre avis, en supposant une première phase caractérisée par la réaction réversible, étudiée par Lunge et Weintraub (1) :

$$HNO^3 + NSO^5H \rightleftarrows N^2O^4 + H^2SO^4$$

qui donne naissance à de l'hypoazotide et à de l'ac. H^2SO^4. La formation de ces derniers est favorisée par la présence de l'hydrocarbure nitrable qui contribue, en provoquant simultanément la phase de nitration, au déplacement correspondant de l'équilibre dans la réaction précitée.

Nous admettons, pour la phase de nitration, la production de combinaisons moléculaires de l'hypoazotide, similaires à celles engendrées par l'ac. NSO^5H. Cette hypothèse est basée d'une part sur l'influence activante de l'ac. H^2SO^4 déjà démontrée, et d'autre part, sur l'analogie structurale de l'ac. NSO^5H (2) et de l'hypoazotide. Nous reviendrons plus loin sur cette analogie qui est appuyée par l'existence bien établie de la modification d'un « nitrate de nitrosyle » ($NO^2.O.NO$).

Les combinaisons moléculaires de l'hypoazotide avec l'hydrocarbure en présence d'ac. H^2SO^4, conduisent, sans doute, instantanément aux dinitrures ou aux nitronitrites hypothétiques, dérivés du dihydrobenzène, très instables,

$$C^6H^6 + N^2O^4 + H^2SO^4 \rightarrow C^6H^6 \ldots N^2O^4 \ldots H^2SO^4$$

$$H^2SO^4 + C^6H^6 \begin{matrix} \nearrow NO^2 \\ \searrow ONO \end{matrix} + NSO^5H + C^6H^5NO^2 + H^2O$$

et que Schaarschmidt (3) avait déjà envisagés dans sa synthèse par le $AlCl^3$. Ils aboutissent, dans notre cas, au $C^6H^5NO^2$ et à l'ac. NSO^5H.

Nous supposons des circonstances tout à fait comparables en opérant, d'après H. Wolf (4) ou Varma et Kulkarny (5), avec le

(1) *Zeit. angew. Chem.*, 1899, t. 393, p. 417. — Gmelin-Kraut's, *Handbuch d. anorg. Chem.*, 1907, t. 1, p. 701.
(2) Biehringer et Borsum, *D. ch. G.*, 1916, t. 49, p. 1402.
(3) *Loc. cit.*
(4) D. R. P. 310772 *loc. cit.*
(5) *Am. chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 143.

mélange nitrant composé d'ac. HNO^3 et NSO^5H, obtenu, soit en faisant prealablement absorber l'hypoazotide dans l'ac. H^2SO^4 à 66° B[4] en excès :

$$N^2O^4 + nH^2SO^4 \rightarrow HNO^3 + NSO^5H + (n-1)H^2SO^4$$

soit en utilisant des cristaux de NSO^5H introduits dans l'ac. HNO^3 conc. Dans l'un et l'autre cas, l'expérience démontre que le processus de la nitration se poursuit effectivement avec l'apparilion du complexe rouge dout nous venons de préciser la nature et les proprietés.

Ce processus n'exclue évidemment pas la simultanéité de phénomènes de nitration habituelle dûs à l'action de l'ac. HNO^3 seul ou combiné à l'ac. H^2SO^4. Ce dernier y jouerait d'ailleurs, à notre avis, le rôle d'activant (1) pour la formation de produits d'addition intermédiaires (2).

Constitution de l'hypoazotide.

Pour en revenir enfin à l'analogie structurale de l'hypoazotide dimère (N^2O^4) et du sulfate de nitrosyle qui est basée sur l'existence d'une modification d'un nitrate de nitrosyle ($NO^2.O.NO$), nous rappellerons que celle-ci a toujours été supposée, quoique discutée, à côté de celle de son isomère symétrique O^2N-NO^2. Uue troisième figure de l'hypoazotide theoriquement possible et également symétrique (ON.O O.NO) n'a, par contre, guère été envisagée. Elle ne peut en effet être appuyée sur des considérations expérimentales suffisantes. Ces dernières n'ont également pas permis jusqu'à présent de trancher definitivement entre l'existence exclusive de l'une des deux premières modifications, ou leur existence simultanée.

La structure symétrique « dinitro » $O^2N.NO^2$ a été préconisée tout particulièrement par H. Wieland. Il justifie cette conception différemment. Tout d'abord, par l'association à basse température des deux radicaux NO^2 qui conduit à la molecule N^2O^4 incolore et en remarquant que ce genre d'association ne se produit que symétriquement. Il démontre alors le fait important que l'hypoazotide s'unit aux olefines pour donner les dinitrures signalés plus haut.

Il se sert enfin des réactions de nitrosation et de diazotation, en apparence favorables à la conception de la modification dissymétrique, pour mettre cependant en évidence que ces réactions s'interpretent tout aussi bien avec la structure symétrique. Il s'agit, en

(1) SCHAANSCHMIDT, *Zeit. angew. Chem.*, 1926, t. 39, p. 1457 interprète l'action de l'ac. H^2SO^4 conc. par un effet anhydrisant, créant du N^2O^5. Celui-ci s'unirait au terme benzénique pour former un composé dihydrobenzénique instable :

$$C^6H^6 \begin{matrix} \nearrow NO^2 \\ \searrow ONO^2 \end{matrix}$$

qui aboutit au terme nitré : $C^6H^5NO^2$ en régénérant de l'ac. HNO^3.

(2) WIELAND, *loc. cit.*

effet, dans ces réactions, de phénomènes d'hydrolyse ou d'alcoolyse qui ne permettent pas de déduction définitive :

O^2N	NO^2	$ON.O$	NO^2	O^2N	NO^2	$ON.O$	NO^2
H	OH	H	OH	C^2H^5	OC^2H^5	C^2H^5	OC^2H^5

En opérant par exemple en solution d'éther anhydre avec la diphénylamine, l'hypoazotide donne d'abord naissance aux nitrates et nitrite d'éthyle qui n'excluent aucune des deux structures. Même en opérant par exemple sur de la diphénylamine en milieu de CCl^4, l'obtention du terme nitré et nitrosé peut être expliquée par les deux formules, en admettant une première phase nitrante qui libère de l'ac. HNO^2 et qui nitrose en seconde phase.

La formation du nitrate de phényldiazonium, réalisée en solution d'éther anhydre avec l'acétanilide, s'interprète egalement par la formation primaire de nitrate et nitrite d'éthyle.

Reihlen et Hake (1), tenant compte de ces considérations, dans un travail récent, abandonnent le principe d'élucider la structure moléculaire de l'hypoazotide par la voie de l'identification des radicaux constitutifs ils ont recours à l'étude des combinaisons complexes de l'hypoazotide avec le $SnCl^4$ et le $TiCl^4$, et ils se basent, pour leurs conclusions, sur la théorie que l'étain et le titane jouent, dans ces complexes, le rôle d'atome central disposant de 6 valences coordinatives. Reihlen et Hake établissent tout d'abord la composition des combinaisons complexes du $SnCl^4$ et du $TiCl^4$ avec des termes nitrés ($C^6H^5NO^2$, CH^3NO^2, $C^2H^5NO^2$) et nitrosés (C^6H^5NO, NOCl. etc.) typiques pour demoutrer que ceux-ci y participent, soit par le radical nitro (NO^2) en neutralisant deux valences coordinatives, soit par le reste nitroso (NO) eu n'en saturant qu'une seule.

En appliquant ensuite cette démonstration aux combinaisons complexes de l'hypoazotide qui répondent aux formules :

$$3SnCl^4\ 2N^2O^4,\quad 2SnCl^4\ 3N^2O^4 \quad \text{et} \quad 2TiCl^4\ 3N^2O^4$$

les mêmes auteurs en déduisent, pour la molécule de l'hypoazotide, la structure dissymétrique avec la présence simultanée d'un groupe NO^2 et NO.

Nous arrivons à ce même résultat tout en maintenant le moyen d'investigation plus positif, à notre avis, de caractériser la structure de l'hypoazotide par celle de ses parties constitutives.

A cet égard, une étude de l'action nitrante de l'hypoazotide sur les acylamines dérivées de l'ac. *p*-toluène-sulfonique et d'amines primaires et secondaires :

$$Ar\text{-}NH\text{-}SO^2C^7H^7 \qquad Ar\text{-}NR\text{-}SO^2C^7H^7$$

et que nous exposerons incessamment, nous en a donné les éléments.

(1) *Lieb. Ann.*, 1927, t. 452, p. 47.

Les amines primaires toluènesulfonylées, dans le genre de la mésidide ou de l'exemple suivant (1) :

$$(C^6H^5)\equiv C-\underset{CH^3}{\overset{CH^3}{\langle\;\;\rangle}}-\overset{H}{N}-SO^2C^7H^7$$

sont remarquablement réfractaires à la nitration, et fournissent lorsqu'elles sont mises en suspension dans le CCl^4 et traitées avec de l'hypoazotide, dans des conditions qui assurent pendant toute l'opération un milieu rigoureusement anhydre, avec un rendement de 90 0/0, des composés nitrosés stables que nous avons identifiés par l'analyse et par leurs propriétés.

Il s'agit p. ex. de la nitrosamine :

$$(C^6H^5)^3\equiv C-\underset{CH^3}{\overset{CH^3}{\langle\;\;\rangle}}-N(NO)SO^2C^7H^7$$

dont la constitution ne peut en effet être expliquée que par l'hypoazotide répondant à la structure d'un nitrate de nitrosyle. Celui-ci abandonne le groupe nitroso (NO) d'après le schéma suivant :

$$(-N-SO^2-C^7H^7) + NO-O-NO^2 \rightarrow (-N-NO-SO^2-C^7H^7) + HNO^3$$

Considérant d'autre part les arguments précités de Wieland, nous n'hésitons pas d'admettre dans l'hypoazotide N^2O^4, l'existence simultanée des deux modifications, la symétrique $NO^2.NO^2$ at celle du nitrate de nitrosyle Elles se trouvent sans douto dans un état d'équilibre (tautomérie) influencé par les circonstances dans lesquelles l'hypoazotide est appelé à réagir.

(1) La base :

$$(C^6H^5)^3\equiv C-\underset{CH^3}{\overset{CH^3}{\langle\;\;\rangle}}NH^2$$

est obtenue à l'état de chlorhydrate d'après les conditions décrites par Battegay et Kappeler *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 991. Le dérivé toluènesulfonylé résulte de l'action de chlorure de *p*-toluènesulfonyle sur le chlorhydrate de la base en présence de pyridine.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 DÉCEMBRE 1927.

Présidence de M. DELANGE, *vice-président.*

Le procès-verbal de la séance précédente est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Louis BENDA, Dr Arthur von WEINBERG, Dr WIELAND, l'abbé BLANCHARD, G. DE NAZELLE, Sébastien SABETAY, Victor-Constant SASSU, Dr K. FREUDENBERG, Dr STAUDINGER, Georges Renato LÉVI, Antonio MUNOZ-GARCIA.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Maurice CARRON, 21, allée de Gagny, le Raincy (S.-et-O.), présenté par MM. E. FOURNEAU et TRÉFOUEL.

MM. le Dr Marc CHAMBON, pharmacien en chef des Hôpitaux, préparateur à la Faculté de médecine de Lyon,

Léon VELLUZ. pharmacien, aide-major. licencié ès sciences,

Pierre PRÉCEPTIS, pharmacien aide major ;

présentés par MM. HUGOUNENQ et A. MOREL.

M. GUILLET, membre de l'Institut, Directeur de l'Ecole centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, Paris, 3e, présenté par MM. G. URBAIN et E. FOURNEAU.

Mlle Leopolda vá ZAHLOVÁ, assistante de l'Université de Brno (Tchécoslovaquie), 6, rue Rachais, à Lyon.

MM. Basile CERCREZ, licencié ès sciences, diplômé de l'Ecole supérieure du pétrole, 67, rue Pasteur, à Lyon,

Henri DELARUE, ingénieur-chimiste E. C. I. L., chez M. Radix, 7, rue Mazenod, Lyon,

Pierre VÉLON, ingénieur-chimiste E. C. I. L., Maison des étudiants, 8, rue J.-Koehler, Lyon ;

présentés par MM. V. GRIGNARD et R. LOCQUIN.

M. Henry LION, ingénieur-chimiste E. P. C. I., 110, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris, présenté par MM. E. FLEURENT et G. BEAUNE.

M. le Pr Dr Carl DUISBERG, président du Conseil d'administration de l'I. G. Farbenindustrie A G, à Levertensen, près Cologne,

M. le Dr phil. med. Heinrich HÖRLEIN, I. G. Farbenindustrie, à Elberfeld ;

présentés par MM. G. URBAIN et E. FOURNEAU.

M[lles] ARMAND, COMBET, VALLIOT; ingénieurs-chimistes à la Société chimique des Usines du Rhône,

MM. ANGLA, APCHIES, CALLIER, GUGLIELMINA, HAFFNER, LEPIN, MARTEL, MATHIESEN, MICHEL, NOUVEL, PLANTIER, REYMOND, ROBIN, ingénieurs-chimistes à la Société chimique des Usines du Rhône,

LA SOCIÉTÉ NORMANDE DE PRODUITS CHIMIQUES, à Petit-Quevilly;

présentés par MM. GRILLET et BARRAL.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Tabellarische Ubersicht der Naphtalinderivate, de J. van der RAM.

M. HERMANN a fait don à la bibliothèque de la Société d'un recueil de travaux divers de Marcelin Berthelot, de 1849 à 1858; M. le Président adresse à M. Hermann les remerciements de la Société.

Sur la composition des acétates triples d'uranyle.

M. Ernest KAHANE expose ses recherches concernant les acétates triples d'uranyle, de sodium et d'un métal magnésien. Ces sels triples, auquels on attribuait jusqu'à présent 9 molécules d'eau de cristallisation n'en contiennent en réalité qne 6.

De plus, par leur calcination on n'obtient pas le mélange U^3O^8, $\frac{CO^3Na^2}{2} + MeO$ auquel on pourrait s'attendre, mais un résidu présentant la composition $3\,UO^3 + MeO + \frac{Na^2O}{2}$. Cette particularité constitue un appui à la théorie de Wyrouboff d'après laquelle l'acétate d'uranyle, l'acétate de sodium et l'acétate magnésien sont unis dans cette famille de corps plus intimement que ne le sont habituellement les constituants des sels triples.

Un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

Isomérie éthylénique des β-paratolylbenzalacétophénones.

M. BADOCHE constate que la substitution, dans la benzalacétophénone $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$, de l'atome d'hydrogène fixé en β sur la fonction éthylénique, par le groupement *p*-tolyl $CH^3\text{-}C^6H^4$ manifeste une influence favorable à l'apparition simultanée, lors des réactions de synthèse, des deux isomères éthyléniques prévus par la théorie.

La préparation de la β-*p*-tolylbenzalacétophénone :

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}C^6H^4 \diagdown \\ \quad\quad C{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \\ C^6H^5 \diagup \end{matrix}$$

a été effectuée par deux méthodes différentes :

1° Isomérisation du phényl-*p*-tolylphényléthinylcarbinol :

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}C^6H^4 \diagdown \\ \quad\quad C\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^6H^5 \\ C^6H^5 \diagup \;|\; \\ \quad OH \end{matrix}$$

2° Enlèvement d'HBr à la *p*-tolylphényl-α-bromopropiophénone :

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big> CH\text{-}CHBr\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

On obtient dans chaque cas un mélange où chacun des deux isomères se trouve en abondance et peut être isolé facilement.

Un mémoire paraîtra au *Bulletin*.

SÉANCE DU VENDREDI 13 JANVIER 1928.

Présidence de M. DELANGE, *vice-président*.

Assemblée générale

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Maurice CARRON, Dr Marc CHAMBON, Léon VELLUZ, Pierre PRÉCEPTIS. L. GUILLET, Basile CERCHEZ, Henri DELARUE, Pierre VÉLON, Henry LÉON, Dr Carl DUISBERG, Dr Heinrich HÖRLEIN, ANGLA. APCHIES, CALLIER, GUGLIELMINA, HAFFNER, LEPIN, MARTEL, MATHIESEN, MICHEL, NOUVEL, PLANTIER. REYMOND, ROBIN; Mlles ARMAND, COMBET, VALLIOT, Leopolda ZAHLOVA ; la SOCIÉTÉ NORMANDE DE PRODUITS CHIMIQUES.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. le prof. Dr J. von BRAUN, directeur de l'Institut chimique de l'Université, 719 Rober Mayer Strasse à Francfort, présenté par MM. G. URBAIN et E FOURNEAU.

M. Charles BENOIST, Dr en médecine, licencié ès sciences, préparateur à la Faculté de médecine de Montpellier, présenté par MM GODCHOT et DERRIEN.

M. le Dr Antonio Colomer PUJOL, professeur auxiliaire à la Faculté de Pharmacie de Barcelone, 40, Ronda San Pedro,

M. le Dr D. Jesus Isamat VILA, chef pharmacien de l'Hôpital clinique, professeur auxiliaire à la Faculté de Barcelone,

présentés par MM. E. FOURNEAU et TORRÈS Y GONZALÈS.

M. MASCRÉ, 31, boulevard Victor-Hugo, à Grasse, présenté par MM. M. DELÉPINE et R. MARQUIS.

M. Roger NETTER, ingénieur E. P. C. I,, 14, rue Constance, Paris (18e), présenté par MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE.

M. Jean-Jacques CHARTROU, licencié ès sciences, élève à l'Ecole nationale des pétroles de Strasbourg, 4, rue Valentin-Haüy, à Paris, présenté par MM. FOURNEAU et L. ANDRÉ.

M. le Dr REID. professeur de chimie à l'Université Johns Hopkins de Baltimore (U. S. A.), présenté par MM. Ch. MOUREU et G. URBAIN.

MM. Jean COLONGE, à Villefranche et Charles MONARD, à Lyon, chimistes à la Société chimique des Usines du Rhône, présentés par MM. GRILLET et BARRAL.

M. CALZAVARA, 30, rue Gay-Lussac, Paris, présenté par MM. SANFOURCHE et R. MARQUIS.

M. René SORNET, ingénieur-chimiste, rue Louis-Blériot, à Drancy (Seine),

M. Stéphane JALABERT, ingénieur-chimiste, 95, rue Anatole-France, à Choisy-le-Roi (Seine),

M. Jean-François VILLATE DE PEUFEUIHOUSE, ingénieur-chimiste, 40, rue Pascal, Paris,

M. Hughes-Edouard DE LA QUERIÈRE, 18, rue de la Légion-d'Honneur, à Saint-Denis (Seine),

M. François-Louis MARTIN, Dr ès sciences, 18 *ter*, rue Eugène-Pelletan, à Choisy-le-Roi (Seine),

présentés par MM. C. POULENC et DELÉPINE.

Élections.

MM. JOLIBOIS et MAUGUIN sont nommés vice-présidents pour 3 ans.

MM. CHAUDRON, DELÉPINE, DUBRISAY, DUCLAUX et LEPAPE sont nommés membres du Conseil pour 3 ans.

MM. CHAUVENET, G. DUPONT, FOSSE, A. MEYER, RIVALS, sont nommés membres du Conseil non résidants pour 3 ans.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 16 DÉCEMBRE 1927.

Présidence de M. A. MOREL, *président.*

M. le Professeur GRIGNARD fait une conférence *sur l'hydrogénation catalytique sous pressions réduites*, l'exposé qui a vivement intéressé l'auditoire sera publié dans le *Bulletin*.

Action de la lumière sur les colorants nitrés.

MM. R. SEYEWETZ et D. MOUNIER ont cherché la nature de l'altération que subissent les composés nitrés sous l'action de la lumière ou des rayons ultra-violets, lorsqu'ils sont fixés ou simplement déposés sur les supports suivants : coton, soie, laine, gélatine, viscose.

Ils ont reconnu que cette altération, qui se traduit par un brunissement et non par une décoloration comme avec la plupart des matières colorantes, se produit aussi bien en présence qu'en l'absence des groupes auxochromes OH et NH^2.

Ils ont examiné d'abord si cette altération est due à une réduction ou à une oxydation en essayant de supprimer ou d'atténuer le brunissement par addition d'un oxydant ou d'un réducteur au dérivé nitré.

Ils ont reconnu que les réducteurs agissent comme sensibilisateurs tandis que les oxydants se comportent comme des stabilisateurs; la lumière agit donc comme un réducteur.

Les auteurs ont essayé avec l'*acide picrique*, la *trinitraniline* et le *dinitrobenzène* de séparer les produits d'insolation du dérivé nitré initial. Le seul support qui leur a permis d'obtenir une séparation satisfaisante est le coton. Ils ont exposé sur les deux côtés de grandes surfaces de calicot et après insolation ont éliminé le composé nitré non altéré par lavage à l'eau ou à l'alcool, le produit d'altération reste fixé sur la fibre comme un colorant substantif et, de même que ces derniers, peut se teindre lui-même directement avec les colorants basiques.

On peut l'extraire par la soude caustique à 2 0/0 et reprécipitation par un acide. Les auteurs ont pu isoler ainsi un produit pulvérulent brun qui peut être à nouveau fixé en bain faiblement acide.

Ce corps brun est insoluble dans l'eau et dans les divers solvants organiques. Il est azoté et ne renferme pas de groupes aminés, mais des groupes NO^2 ou NO.

Les auteurs supposent qu'il y a eu formation d'un dérivé azoxique qui se transpose ultérieurement, en prolongeant l'action de la lumière, en dérivé orthooxyazoïque.

Ils ont cherché à confirmer cette hypothèse sur le métadinitrobenzène. Le dosage de l'azote dans le produit d'altération par la lumière de ce dérivé nitré, la formation de métaphénylènediamine par les réducteurs et ses principales propriétés comparées à celle de l'azoxymétadinitrobenzène et de l'orthooxyazométadinitrobenzène militent en faveur de l'hypothèse de la formation de ces composés.

Récupération dans l'air de quelques vapeurs organiques volatiles par le charbon actif.

M. G. Simonin a étudié la récupération des vapeurs organiques volatiles dans l'air au point de vue de l'extraction du solvant retenu par le charbon actif, et ce en examinant les altérations que les différentes méthodes préconisées sont susceptibles de faire subir aux corps extraits, afin de déterminer les meilleures conditions d'extraction.

Le charbon utilisé est du charbon Urbain préparé à partir de tourbe et activé à l'acide phosphorique.

A) *Extraction par la chaleur*. 1° *Alcool éthylique*. — Si l'extraction a lieu au-dessus de 60° il y a production d'aldéhyde et d'acide acétiques. En dessous aucune altération n'est constatée, mais une pression de 150 mm. est nécessaire pour assurer l'extraction de 71 0/0.

2° *Alcool méthylique.* — Au-dessus de 100° formation de formol et d'acide formique. Pour extraire 71 0/0, à cette température, une pression de 150 mm. est nécessaire.

3° *Acétone.* — Au-dessus de 130° formation d'acide et de produits de condensation. Pour extraire 60 0/0, à cette température, une pression de 200 mm. est nécessaire.

4° *Ether.* — Au-dessus de 130° formation d'aldéhyde et d'acide. Pour extraire 50 0/0, à cette température, une pression de 200 mm. est nécessaire et 60 mm. pour en extraire 90 0/0.

5° *Acétate d'éthyle.* — Au-dessus de 120° formation d'acide acétique, d'aldéhydes formique et acétique. Pour extraire 50 0/0 une pression de 60 mm. est nécessaire.

L'auteur a montré que l'altération du solvant n'avait pas lieu au moment de la récupération dans l'air mais pendant l'extraction si les températures citees ci-dessus sont dépassées.

B) *Entraînement à la vapeur d'eau.* La vapeur est à 110°, le charbon est chauffe extérieurement à 110°.

1° *Alcool éthylique.* — La totalité du solvant est extraite avec formation de 1,77 0/0 d'aldehyde et pas d'acide. 95 0/0 sont extractibles en 5 minutes par 9 fois leur poids d'eau.

2° *Alcool méthylique.* — La totalité du solvant est extraite avec formation de 0,36 0/0 d'aldéhyde et pas d'acide. 98 0/0 sont extractibles en 5 minutes par 9 fois leur poids d'eau.

3° *Acétone. Ether. Acétate d'éthyle.* — Sont extractibles en totalité sans altération. 95 0/0 du solvant sont extractibles eu 5 minutes par 7 à 9 fois leur poids d'eau.

Il résulte de ceci que si le charbon possède une certaine rétentivité à la chaleur ou la chaleur et le vide il n'en possède aucune quand le mode d'entraînement est la vapeur d'eau.

L'absorption de la vapeur d'eau par le charbon actif au-dessus de 100°.

M. G. Simonin a observé qu'un charbon n'absorbe de la vapeur d'eau à 110° que s'il coutieut une substance organique et que la vapeur fonctionne comme agent d'entraînement vis-à-vis de cette dernière.

Si une nouvelle saturation puis un nouvel entraînement sont faits sur un tel charbon, une nouvelle quantité d'eau est fixée qui s'ajoute à la précédente et ainsi de suite, le poids de l'eau absorbée pouvant atteindre 120 0/0 du poids du charbon.

La quantité d'eau absorbée est fonction de la quantité de solvant primitivement présente dans le charbon et de la nature de ce solvant.

A 130° ce phénomène ne se produit plus et si le charbon contient de l'eau celle-ci est chassée.

Ce phenomène semble lié à l'absorption de chaleur consécutive à l'entraînement, son effet n'étant annulé que si la vapenr est à une température suffisamment élevée.

Sur un résultat de l'application de la méthode de Blanchetière (Séparation des dérivés carbaminés) en faveur de la présence possible des 2.5-dioxopipérazines dans la fibroïne de soie.

MM. A. Morel et A. Siméon rappellent que la question de la présence possible de ces noyaux dans les matières protéiques, dans la fibroïne, en particulier, après avoir été soulevée d'abord par Emil Fischer, a été défendue dans un grand nombre d'expériences concordantes par Abderhalden, et qu'eux-mêmes (*Soc. chim.*, 1926. *Bull.*, t. 39, p. 1202) ont conclu de leur étude détaillée, avec emploi de la diazoréaction de Derrien, de la réaction picrosodique d'Abderhalden, que les résultats de cette dernière sont en faveur de cette présence dans la fibroïne.

Blanchetière ayant publié une méthode de séparation des amino-acides et des 2.5-dioxopipérazines, basée sur la précipitabilité élective des dérivés carbaminés des premiers, MM. A. Morel et A Siméon en l'appliquant à la fibroïne hydrolysée avec ménagement par chauffage à 175° avec de l'acide chlorhydrique à 2 0/0 pendant 5 heures, ont obtenu une précipitation de 57,2 0/0 de l'azote à l'état de dérivés carbaminés barytiques insolubles dans l'acétone, de sorte que 42,8 0/0 de l'azote s'est montré non susceptible de donner des dérivés carbaminés.

En opposant ce résultat avec la vérification qu'ils ont faites de la précipitabilité dans les mêmes conditions de 95 0/0 de l'azote du glycocolle déjà signalée par Blanchetière (*Soc. chim.*, 1927. *Bull.*, t. 41, p. 105), et de 91 0/0 de l'azote de la tyrosine, recherchée par eux à cause de son abondance dans la fibroïne, ils pensent qu'il est en faveur de la présence possible de noyaux 2.5-dioxopipéraziniques dans la fibroïne de soie.

Recherches sur quelques carbures acétyléniques.

MM. Grignard et Lapayre ayant oxydé le magnésien du phénylacétylène par l'oxygène sec et à basse température ont pensé obtenir ainsi une nouvelle synthèse des cétènes :

$$C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}OMgBr + H^2O \rightarrow C^6H^5C{\equiv}COH + MgBrOH$$

$$C^6H^5\text{-}C{\equiv}COH \rightarrow C^6H^5CH{=}CO$$

Ils ont, en effet, obtenu par action de l'eau, de l'acide phénylacétique provenant de la fixation de H²O sur le phénylcétène.

L'action de l'acide bromhydrique sec sur le même magnésien oxydé a donné de la benzaldéhyde et de la diphénylcyclobutanedione, produits de transformation du phénylcétène.

Un essai d'isolement de l'acétate de phénylcétène-énol $C^6H^5C{\equiv}COOCCH^3$ ne donne que des produits se résinillant immédiatement mais pouvant régénérer des quantités équimoléculaires d'acide acétique et d'acide phénylacétique, ce qui prouve la formation de l'acétate de cétène-énol.

Les mêmes expériences sur le dimagnésien de l'acétylène n'ont encore donné aucun produit nettement isolable.

Un essai de soudure de deux groupements acétyléniques à un CH^2 par action de CH^2I^2 sur le magnésien du phénylacétylène conduit à $C^6H^5C{\equiv}C\text{-}CH^2\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^6H^5$ avec un rendement de 10 0/0. Ce corps fondant à 89° a donné par analyse une légère déficience en carbone et en hydrogène mais un rapport entre ces deux éléments identique au rapport théorique.

Le CH^2 central possède des propriétés acides nettement caractérisées.

L'obtention d'un carbure à fonctions acétylénique et éthylénique, par action du bromure d'allyle sur le magnésien du phénylacétylène est possible avec un rendement de 70 0/0.

Le corps obtenu $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2$ possède les constantes suivantes :

P. E. = 103-105° sous 20 mm.

$d = 0,94$ $n = 1,558$

Ce corps précipite le $HgCl^2$ alcoolique, on en régénère l'allylacétophénone. Le CH^2 central possède des propriétés nettement acides.

Les auteurs poursuivent ces travaux par des essais de transposition.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE 22 DÉCEMBRE 1927.

Présidence de Mlle CAUQUIL, *présidente*.

RENOUVELLEMENT DU BUREAU. — Sont élus pour l'année 1928 :

MM. DERRIEN, *Président*.
ASTRUC, 1er *Vice-Président*.
DURAND, 2e *Vice-Président*.
RAYNAUD, *Secrétaire*.
MARSOL, *Secrétaire-adjoint*.

M. GODCHOT et Mlle CAUQUIL font connaître les premiers résultats qu'ils ont obtenus dans la série cyclooctanique. Grâce au procédé institué récemment par MM. Ruzicka et Brugger (*Helvetica Chimica Acta*, t. **9**, p. 246, 1926), ils ont pu, comme ces chimistes l'indiquent, obtenir la cyclooctanone, $C^8H^{14}O$, par décomposition de l'azelaate de thorium, dans le vide, à 350°. Cette cétone (ébullition = 197-198°, fusion = 29-30°, semicarbazone, fusion = 167°) par réduction dans l'éther ordinaire, au moyen du sodium et en présence de $NaHCO^3$, a fourni le cyclooctanol, $C^8H^{16}O$, liquide bouillant vers 106-108° sous 22 mm. et fusible à +15° ($d_{17} = 0,9663$; $n_D^{17} = 1,4841$; R M, calculé = 38,47; trouvé = 37,92); sa phényluréthane est fusible à 62°. Dans cette réduction, on isole aussi une petite quantité d'azélaylpinacone (P. F. 84-85°).

Par déshydratation en présence de l'anhydride phtalique bouillant, le cyclooctanol fournit le cyclooctène, C^8H^{14}, carbure liquide (Eb. = 143-144°; $d_{17} = 0,8187$; $n_D^{17} = 1,4683$; R. M. trouvé : 36,06; calculé : 36,43). Ce carbure se trouve être identique à celui obtenu par Willstätter et Wasser qui l'isolèrent en partant du diméthylaminocyclooctane provenant de la diméthylamino-granatanine.

Enfin, par action de CH^3MgI sur la cyclooctanone, M. Godchot et M[lle] Cauquil, isolerent, non l'alcool tertiaire prévu, mais le carbure qui en dérive par perte de H^2O, c'est-à-dire le Δ_1-méthylcyclooctène, C^9H^{16}, bouillant vers 158-160° ($d_{15} = 0.8515$; $n_D^{15} = 4,4673$; R. M. trouvé : 40,42; calculé : 41,09; nitrosochlorure, P. F. 107-108°).

Les recherches dans cette série cyclooctanique seront poursuivies.

Contribution à l'étude de l'huile de pépins de raisins.

MM. E. Carrière et Brunet et M[lle] Cros exposent ce qui suit :

De nombreuses analyses faites sur des huiles extraites au trichlorure d'éthylène, de pépins de cépages déterminés et de provenances très diverses, ont montré que l'huile de pépins de raisin qui se trouve placée dans l'ouvrage de Lewkowitsch dans le groupe de l'huile de ricin, ne présente guère d'analogie avec l'huile de ricin. La teneur en acide-alcool de l'huile de pépins de raisin déterminée par l'indice d'acétyle reste toujours faible. L'huile de pépins de raisins se résinifie par chauffage prolongé. Voici comment varie le rapport de la viscosité de l'huile de ricin à celle de l'huile de pépins de raisins à 35° quand le nombre d'heures de chauffage varie :

0 heure	8,5
12 heures	5.8
28 —	2,3
44 —	1,4
60 —	0,7

L'indice de Hehner ou poids d'acides insolubles dans 100 gr. d'huile est 93,2.

Le taux d'acides solubles dans l'eau est de 0,85 0/0 exprimé en acide butyrique.

Le taux d'acides volatils est de 0,5 0/0 exprimé en acide butyrique.

Le taux d'insaponifiable est de 5,75 0/0 de l'huile, cet insaponifiable présente les réactions caractéristiques des tannins.

L'huile ayant servi à l'étude de la constitution est une huile industrielle présentant une acidité de 29,7 0/0 en acide oléique, un indice d'iode de 127 et un indice d'acétyle de 28,7.

La constitution de l'huile de pépins de raisin à été recherchée par M. E. André (*Comptes Rendus de l'Academie*, t. **172**, p. 1296 et 1413; t. **175**, p. 107; t. **176**, p. 686 et 843) par utilisation des sels de lithium.

MM. E. Carrière et Brunet et M[lle] Cros ont précipité le quart des acides du savon de soude de l'huile de pépins de raisin par addition d'un volume déterminé d'une solution titrée de chlorure de calcium. Successivement le second quart, puis le troisième et le

quatrième quart des acides de l'huile de pépins de raisin sont ainsi précipités sous forme de sels de calcium.

La première fraction de sels de calcium donne des acides fondant à 49°, d'où par cristallisations fractionnées dans l'alcool on sépare les acides stéarique et palmitiqne caractérisés par leurs points de fusion et leurs poids moléculaires.

Il reste des acides visqueux de poids moléculaire moyen élevé 340.

Les trois autres fractions donnent des acides présentant les caractéristiques suivantes :

	2e fraction	3e fraction	4e fraction
Poids moléculaire moyen...	318	300,4	308
Indice d'acétyle............	20,7	16	6,4
Indice d'iode..............	137,2	146	150,1

L'indice d'iode augmente et l'indice d'acétyle diminue avec le rang de la fraction.

Par l'essai au brome on reconnaît l'absence dans les acides liquides, d'acide linoléique, car il n'y a pas production de dérivé hexabromé.

L'acide oléique et l'acide linoléique sont caractérisés par leur transformation respective en acide dioxystéarique $C^{16}H^{34}O^{2}(OH)^{2}$ et tétraoxystéarique $C^{18}H^{32}O^{2}(OH)^{4}$ par oxydation par le permanganate en milieu alcalin.

Les acides dioxystéarique et tétraoxystéarique sont identifiés par leurs points de fusion et leurs produits moléculaires.

Les acides visqueux de la première fraction donnent par oxydation permanganique l'acide dioxybénique $C^{22}H^{42}O^{2}(OH)^{2}$ fondant à 133° et de poids moléculaire 372 caractéristique de l'acide érucique $C^{22}H^{42}O^{2}$.

L'acide érucique avait déjà été signalé dans l'huile de pépins de raisin par Fitz *(D. ch. G.*, 1871, p. 441), mais il n'avait plus été reconnu, depuis lors, par les divers auteurs qui ont étudié l'huile de pépins de raisin.

En résumé la composition approximative des acides de l'huile de pépins étudiée est la suivante :

Acide stéarique = 10 0/0. Acide palmitique = 5 0/0. Acide érucique = 5 0/0. Acide-alcool = 10 0/0. Acide oléique = 20 0/0. Acide linoléique = 50 0/0.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU SAMEDI 3 DÉCEMBRE 1927.

Présidence de M. R. FLATT, *vice-président.*

Hypoazotide et acyl-méthyl-anilides.

MM. BATTEGAY et WORINGER poursuivent l'étude faite par l'un d'entre eux en collaboration avec MM. Kern et Deviller, concernant l'action de l'hypoazotide sur les amines et acylamines. Ils ont

étudié les acyl-N-méthylanilides, particulièrement celles dérivées de l'acide paratoluènesulfonique du type suivant :

$$CH^3-C_6H_4-SO^2-N(CH^3)-C_6H_5$$

Les auteurs rappellent tout d'abord le résultat obtenu dans les mêmes circonstances avec les dérivés correspondants des amines primaires, qui conduisent en général aux composés mono- et polynitrés. En examinant ensuite l'attitude des méthyl-anilides, ils essayent de contrôler l'influence exercée, sur le phénomène de la nitration, par l'atome d'hydrogène fixé sur l'azote de la fonction acylamine. Leur étude est guidée par l'idée directrice que la substitution d'un groupe méthyle à l'hydrogène de la fonction azotée, limite la nitration aux phénomènes pour lesquels cet atome d'hydrogène n'est pas indispensable. Les expériences confirment nettement que, par rapport aux anilides primaires, les anilides méthylées présentent une réactivité affaiblie. Certaines méthylanilides sont même complètement réfractaires à la nitration, et les autres, malgré l'emploi d'excès d'hypoazotide, ne donnent que des dérivés mononitrés.

Sur la réduction électrolytique du nitroprussiate de sodium.

MM. A. Perret et A. Gislon exposent ce qui suit :

De l'examen de l'ensemble des propriétés chimiques du nitroprussiate de sodium. on est conduit à admettre qu'il y a une analogie entre la nature de la liaison de l'atome d'azote dans le complexe et la liaison de ce même atome dans les dérivés aromatiques nitrés.

Nous nous sommes proposé d'étudier la réduction électrolytique de ce complexe afin de vérifier si son comportement électrochimique est conforme à l'analogie indiquée plus haut.

En solution alcaline à 0°, la réduction électrolytique donne des produits dont la nature diffère avec le métal constituant la cathode principalement. Avec une cathode en zinc, on obtient à peu près uniquement de l'aquoprussiate de sodium. Les gaz du compartiment cathodique sont constitués par de l'azote presque pur. Par contre, avec une cathode de platine on n'observe que la formation de l'aminoprussiate de sodium. En outre, on observe qualitativement la formation d'un produit à grand pouvoir réducteur. (Réduction immédiate du nitrate d'argent ammoniacal).

Des expériences sont actuellement en cours ayant pour objet l'identification des différents produits de réduction.

Sur les chaleurs de mélanges des couples partiellement miscibles (système alcool méthylique-cyclohexane).

M. Paul Mondain-Monval expose le résultat de ses recherches sur les chaleurs de mélange de deux liquides ne réagissant pas chimiquement entre eux. Il a étudié, dans ce but, le couple alcool méthylique-cyclohexane, dont la miscibilité est complète au-dessus

de 49°, et partielle au-dessous. Le mélange s'effectue toujours avec une absorption de chaleur très notable. L'auteur a mesuré cet effet thermique au calorimètre Dewar, tant au-dessus qu'au-dessous de la température critique, en décrivant les isothermes du mélange à 18°, 29°, 40° et 52°. Les chaleurs spécifiques étaient déterminées par la méthode électrique. Le passage par le point critique n'apporte aucune perturbation dans la régularité des isothermes de mélange, de sorte qu'au point de vue calorimétrique, il y a continuité entre la zone de miscibilité totale et la zone de miscibilité partielle.

Présentation d'un appareil permettant la lecture directe des volumes gazeux réduits.

M. Flatt a basé son dispositif sur le principe suivant. On compense la dilatation du gaz due à la température et l'expansion — puisque l'on opère généralement à des pressions inférieures à une atmosphère — par une surpression facile à mesurer et calculable immédiatement comme fonction de la pression barométrique et de la température. Cette surpression s'obtient en surélevant le tube de niveau rempli de mercure.

La mesure s'effectue au moyen d'une échelle à zéro mobile se déplaçant automatiquement avec la surface du mercure dans le tube de niveau. Cette mobilité de l'échelle s'obtient au moyen d'un flotteur placé sur la surface libre du mercure.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 10. — Sur la stabilité des solutions colloïdales vis-à-vis des électrolytes; par M. A. BOUTARIC.

(21.12.1927.)

Une des propriétés les plus importantes de toute une classe de solutions colloïdales (colloïde suspensoïde ou hydrophobe), c'est la facilité avec laquelle se produit la séparation des granules sous l'influence de très faibles quantités d'un électrolyte. Bien que cette propriété ait fait l'objet d'un nombre considérable de recherches, on est encore bien loin d'en connaître toutes les particularités. Ces recherches, faites d'ailleurs à des points de vue très différents, ne sont généralement pas comparables. Je me propose dans cette étude d'exposer une méthode permettant d'évaluer d'une manière précise la stabilité des solutions colloïdales vis-à-vis des électrolytes.

1. *Diversité des méthodes utilisées pour évaluer la stabilité des solutions colloïdales.* — il n'entre pas dans mon sujet de faire un exposé complet de toutes les méthodes qui ont été proposées pour

évaluer la stabilité des solutions colloïdales vis-à-vis des électrolytes. Je me contenterai seulement de mentionner qnelques-nnes d'entre elles parmi les pins répandues.

1° On dispose dans des tubes à essais des volumes égaux de solution colloïdale et on ajoute à chacun d'eux le même volume d'une solution d'un même électrolyte prise sous des concentrations décroissantes. Certains des mélanges ainsi préparés floculent au bout de temps plus ou moins longs ; les autres demeurent indéfiniment inaltérés. On note la plus forte concentration de l'électrolyte pour laquelle la floculation ne se produit pas.

2° On prend comme mesure de la stabilité la plus faible concentration de l'électrolyte envisagé qui donne une floculation instantanée ou la concentration pour laquelle la floculation dure un temps quelconque toujours le même.

3° On détermine la durée de la floculation produite par une concentration donnée de l'électrolyte. La stabilité du sol est d'autant plus grande que cette durée est elle-même plus grande.

Les nombres qu'on obtient par ces méthodes pour évaluer la stabilité d'une solution colloïdale vis-à-vis d'un même électrolyte, sont évidemment très différents. De plus, chaque méthode fournit des résultats variables, suivant la façon dont elle est appliquée. La durée de floculation d'une solution colloïdale par une quantité déterminée d'un électrolyte donué varie en effet beaucoup suivant les conditions expérimentales, et il importe de préciser nettement ces conditions si l'on veut avoir des nombres comparables. C'est ce que nous avons établi en faisant varier un certain nombre de ces conditions.

2. *Mesure précise de la durée de floculation d'une solution colloïdale sous l'influence d'une quantité déterminée d'un électrolyte donné.* — On peut suivre d'une manière précise l'évolution d'une solution colloïdale et en mesurer la durée en observant l'opacité croissante de la solution pour une radiation déterminée, au moyen d'un photomètre muni d'uu verre absorbant, ou mieux au moyeu d'un spectrophotomètre. Le spectrophotomètre de Féry est, à cet égard, d'un emploi très commode.

On dispose sur le trajet de l'un des faisceaux du spectrophotomètre uue cuve à faces parallèles contenant le sol à etudier, dilué de moitié avec de l'eau distillée. et on note la position x_0 du prisme absorbant qui réalise l'identité des plages pour les deux faisceaux dans uue region déterminée du spectre.

On dilue ensuite le sol initial eu y ajoutant un égal volume d'une solution électrolytique. On introduit ce mélange dans une cuve identique qu'on replace sur le même faisceau du spectrophotomètre. Si la solution électrolytique a une concentration convenable, une évolution se produit dans le colloïde et l'opacité de la cuve va en augmentant. On rétablit l'égalité des plages de l'appareil en déplaçant le prisme absorbant. Soit x la position de ce prisme à un instant quelconque t. Le coefficient d'absorption dûe à la modification réalisée dans le sol à l'instant t par la présence de l'électrolyte est proportionnel à $x - x_0$.

L'opacité $x - x_0$ oroît avec le temps, d'abord rapidement, puis

de moins en moins vite. Elle finit par atteindre une limite, après quoi le sol devient tout à fait instable. Il flocule soit spontanément, soit sous une très légère influence physique, par exemple, par simple agitation. Mais en évitant toute agitation, on peut parfois le conserver longtemps dans cet état sans qu'aucune sédimentation soit visible. On voit combien il est peu précis de prendre comme durée de floculation d'une solution colloïdale le temps qui s'écoule entre l'introduction de l'électrolyte et la séparation des flocons, ce temps étant fort mal déterminé.

Au contraire, le temps que met l'opacité à atteindre sa valeur limite mesure avec précision la durée de l'évolution produite dans le sol par l'introduction de l'électrolyte envisagé.

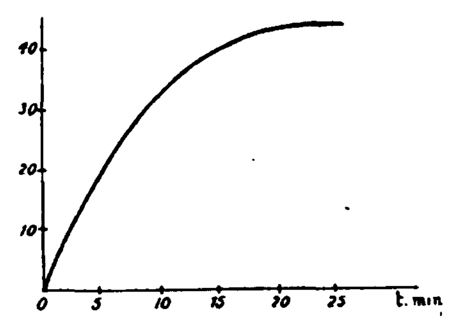


Fig. 1. — Variation en fonction du temps t de l'opacité $x - x_0$ d'une solution colloïdale après addition d'un électrolyte.

Le tableau 1 et la courbe de la figure 1 donnent la variation du coefficient d'absorption en fonction du temps dans un mélange contenant 50 cc. d'un sol de sulfure d'arsenic à 3gr,1 par litre et 50 ce. d'une solution de KCl de concentration 13 $n/100$.

TABLEAU I.

Temps	$x - x_0$	Temps	$x - x_0$
0,5 minute	2,6	10 minutes	35,2
1 minute	4,8	12 —	37,6
2 minutes	7,2	15 —	41,6
3 —	13,5	20 —	43,3
5 —	19,8	25 —	43,3
7 —	26,7		

3. *Conditions expérimentales pouvant faire varier la durée de floculation d'une solution colloïdale sous l'influence d'une quantité déterminée d'un électrolyte donné.* — Pour un colloïde et un agent floculant donnés, la durée d'évolution, déterminée par la méthode précédente, dépend d'un certain combre de conditions expérimen-

taies telles que la température, l'agitation, l'action des radiations lumineuses, la concentration sous laquelle on introduit l'électrolyte.

Influence de la température. — Pour un colloïde donné, la vitesse de floculation varie avec la température en des sens différents suivant la nature de l'électrolyte.

Influence de l'agitation. — Une agitation continue et énergique du mélange formé par la solution colloïdale et l'électrolyte accélère parfois l'accroissement d'opacité avec le temps et réduit la durée de floculation.

Influence des radiations lumineuses. Certains auteurs ont signalé une influence des radiations lumineuses sur la durée de floculation, cette influence dépendant de la longueur d'onde des radiations. En réalité, nous avons trouvé exactement les mêmes durées d'évolution pour des sols de sulfure d'arsenic, des suspensions de gommegutte et de résine-mastic, que ces sols ou suspensions soient traversés par des radiations bleues intenses ou par des radiations rouges intenses ou qu'elles soient dans l'obscurité.

Influence de la concentration sous laquelle l'électrolyte est introduit. — La vitesse de floculation d'un sol dépend, non seulement des concentrations en colloïde et en électrolyte réalisées finalement dans le mélange, mais encore de la concentration sous laquelle l'électrolyte a été introduit.

Pour un même volume, contenant des masses déterminées de colloïde et d'électrolyte, la vitesse de floculation diminue généralement à mesure que décroît la concentration sous laquelle l'électrolyte est introduit dans le sol, et elle atteint une limite à partir d'une certaine dilution.

4. *Evaluation de la stabilité d'une solution colloïdale vis-à-vis d'un électrolyte donné.* — Pour évaluer la stabilité d'une solution colloïdale vis-à-vis d'un électrolyte donné, la méthode qui me paraît la plus directe et la plus précise consiste à mesurer les durées de la floculation produite, dans les conditions indiquées au paragraphe 2, par des solutions de l'électrolyte de concentrations de plus en plus faibles, et à représenter les durées t de floculation en fonction de la concentration C réalisée dans le mélange colloïde-électrolyte.

La courbe (*fig.* 2) possède une asymptote parallèle à l'axe des temps qui divise le plan en deux régions. Quand la concentration C de l'électrolyte est supérieure à l'abscisse a de l'asymptote, la solution colloïdale flocule en un temps qui est fourni par l'ordonnée de la courbe correspondant à l'abscisse C ; quand la concentration de l'électrolyte est inférieure à a, la floculation ne se produit pas. L'abscisse a de l'asymptote représente la dose maxima d'électrolyte que la solution colloïdale puisse supporter sans floculer; elle exprime la résistance à la floculation du colloïde sous l'influence de l'électrolyte utilisé.

Le tableau II donne les durées t de floculation d'une suspension de gomme-gutte à $0^{gr},435$ par litre pour diverses concentrations C en acide sulfurique réalisées dans le mélange. La courbe de la

figure 2 représente graphiquement les valeurs de t en fonction de C. Elle possède une asymptote d'abscisse $a = 24{,}5.10^{-4}$ N.

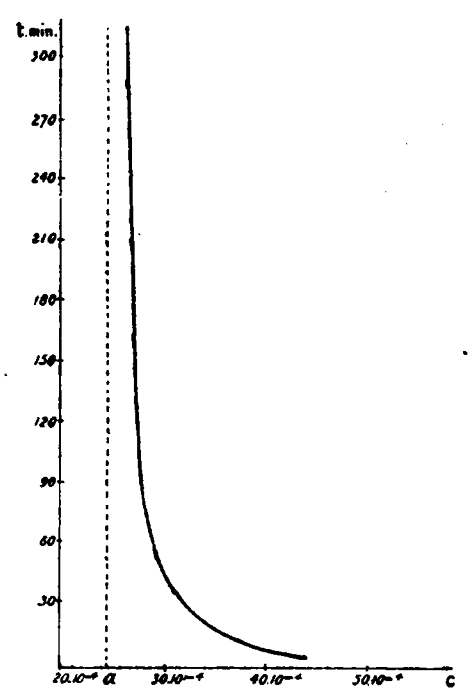


Fig. 2. — Variation de la durée t de floculation en fonction de la concentration C de l'électrolyte dans la solution colloïdale.

Tableau II.

C	t	C	
44.10^{-4} N.........	5 min.	32.10^{-4} N.........	30 min.
40.10^{-4} N.........	7 —	28.10^{-4} N.........	100 —
36.10^{-4} N.........	17 —	26.10^{-4} N.........	300 —

Pour déterminer la limite a, il n'est pas nécessaire de tracer, point par point, toute la courbe $t = f(\mathrm{C})$. On peut calculer cette valeur à partir de trois ou quatre concentrations, par l'une ou l'autre des méthodes suivantes :

a) L'équation $\mathrm{C} = a e^{\frac{m}{t}}$ (1) représente assez bien la courbe $\mathrm{C} = f(t)$ au voisinage de l'asymptote $\mathrm{C} = a$; en prenant les loga-

rithmes des deux membres, elle s'écrit :

$$\log C = \log a + \frac{m}{t} \log e$$

soit en désignant par p une nouvelle constante :

$$\log C = \log a + \frac{p}{t}$$

En portant sur un graphique les valeurs de $1/t$ en abscisses et les valeurs de log C en ordonnées, les points se placent sensiblement sur une droite dont l'ordonnée à l'origine fait connaître log a.

Le tableau III contient les valeurs de log C et de $1/t$ relatives aux données rassemblées dans le tableau II. La courbe de la figure 3, qui lui correspond a pour ordonnée à l'origine :

$$\log a = \bar{3},392$$

c'est-à-dire :

$$a = 24,5.10^{-4}\ \mathrm{N}$$

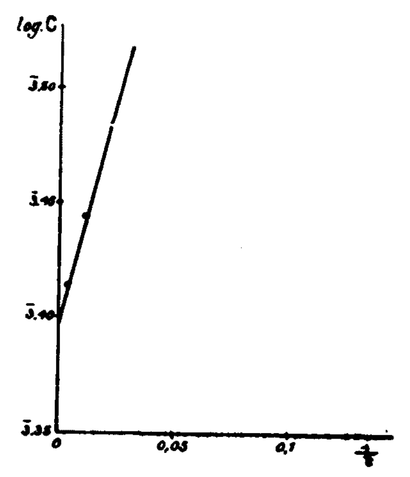


Fig. 3. — Variation de log C en fonction de $\frac{1}{t}$.

TABLEAU III.

C	log C	$1/t$
32.10^{-4} N..................	$\bar{3},505$	0,033
28.10^{-4} N..................	$\bar{3},447$	0,010
26.10^{-4} N..................	$\bar{3},415$	0,003

b) La relation entre C et *t* est également bien représentée par l'équation :

$$(C - a) = kt^n \quad (2)$$

qui donne :

$$\log (C - a) = \log k + n \log t$$

En portant en abscisses log *t* et en ordonnées log (C — *a*) les points obtenus se placent sur une droite.

On peut utiliser cette équation pour le calcul de *a* de la manière suivante : On commence par relever sur la courbe expérimentale de *t* en fonction de C une valeur approchée a_0 de la constante *a*. On porte ensuite sur un graphique les valeurs expérimentales de log (C — a_0) en fonction de log *t*. Les points se placent sur une droite dont les paramètres *n* et log *k* sont très voisins de ceux qui correspondent à l'équation exacte (2). En introduisant dans cette équation où l'on connaît *k* et *n* les valeurs expérimentales de C et *t*, le seul coefficient inconnu est *a*. Les divers groupes de valeurs expérimentales : C_1 et t_1, C_2 et t_2, C_3 et t_3 donnent des valeurs voisines a_1, a_2, a_3 dont la moyenne fait connaître la limite cherchée *a*.

Le tableau IV contient les valeurs de log (C — a_0) et de log *t*

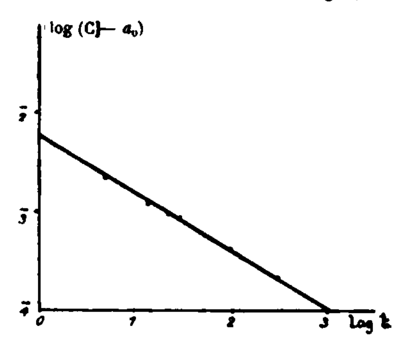


Fig. 4. — Variation de log (C — a_0) en fonction de log *t*.

relatives aux données rassemblées dans le tableau II à partir de la valeur approchée $a_0 = 24.10^{-4}$N. La droite de la figure 4 qui représente les valeurs de log (C — a_0) en fonction de log *t* a pour paramètres :

$$n = -0{,}60 \qquad \log k = \bar{3}{,}76$$

Tableau IV.

log *t*	log (C — a_0)	log *t*	log (C — a_0)
0,699	$\bar{3}$,301	1,477	$\bar{4}$,903
0,845	$\bar{3}$,204	2	$\bar{4}$,602
1,146	$\bar{3}$,079	2,477	$\bar{4}$,301

Le tableau V donne pour les divers couples de valeurs C et t rassemblées dans le tableau II, les valeurs de a fournies par l'éqoation :

$$\log (C - a) = \bar{8},76 - 0,6 \log t$$

TABLEAU V.

C	t	a
36.10^{-4} N.................	14 min.	$24.2.10^{-4}$ N
32.10^{-4} N.................	30 —	$24,54.10^{-4}$ N
28.10^{-4} N.................	100 —	$24,37.10^{-4}$ N
26.10^{-4} N.................	300 —	$21,13.10^{-4}$ N

La moyenne des valeurs de a ainsi calculées est :

$$a = 21,31.10^{-4} \text{ N}$$

5. *Floculation par des ions polyvalents.* — Pour certains sols, la courbe $t = f(C)$ relative à des électrolytes à ions polyvalents, révèle l'existence de deux zones de floculation. C'est ce que nous avons constaté dans la floculation des suspensions de gomme-gutte et de résine-mastic par le chlorure d'aluminium, le chlorure de cérium, le sulfate de chrome, le chlorure ferrique, le chlorure de thorium, et dans la floculation des sols d'hydrate ferrique par le phosphate de sodium, l'arséniate de sodium, le citrate de sodium, le ferrocyanure de potassium.

Le tableau VI donne les valeurs de t observées sur une suspension de gomme-gutte à $0^{gr},435$ par litre, pour diverses concentrations C en $AlCl^3$ réalisées dans le mélange de suspension et d'électrolyte.

TABLEAU VI.

	t
25.10^{-3} N........................	floculation instantanée
16.10^{-3} N........................	20 minutes
10.10^{-3} N........................	8 heures
$7,5.10^{-3}$ N........................	24 heures
5.10^{-3} N........................	n'évolue pas
$2,5.10^{-3}$ N........................	—
12.10^{-4} N........................	—
6.10^{-4} N........................	—
3.10^{-4} N........................	—
15.10^{-5} N........................	—
$7,5.10^{-5}$ N......................	—
4.10^{-5} N........................	—
23.10^{-6} N........................	—

	t
20.10^{-6} N	3 heures
$17,5.10^{-6}$ N	15 minutes
15.10^{-6} N	5 minutes
$13,7.10^{-6}$ N	floculation instantanée
$12,5.10^{-6}$ N	1 minutes
10.10^{-6} N	24 heures
$7,5.10^{-6}$ N	n'évolue pas

Sur la figure 5, afin de pouvoir représenter toutes les observa-

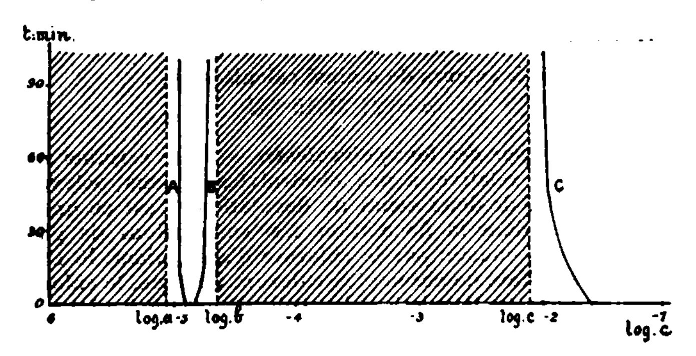


Fig. 5. — Variation de la durée t de floculation en fonction du logarithme de la concentration C de l'électrolyte (ions polyvalents).

tions dans un même graphique, on a pris comme abscisses non les concentrations C elles-mêmes, mais leurs logarithmes. Le graphique obtenu présente trois asymptotes parallèles à l'axe des temps, qui limitent deux zones de floculation constituées : l'une par les concentrations comprises entre $a = 7.10^{-6}$N et $b = 23.10^{-6}$N et l'autre par les concentrations supérieures à $C = 5.10^{-3}$N. Aucune floculation ne se produit : d'une part, pour les concentrations comprises entre $b = 23.10^{-6}$N et $c = 5.10^{-3}$N ; et, d'autre part, pour les concentrations inférieures à $a = 7.10^{-6}$N.

On peut calculer les valeurs a, b et c par l'une des méthodes indiquées au n° 4. La stabilité du sol vis-à-vis de l'électrolyte à ion polyvalent considéré est caractérisée par l'ensemble des valeurs a, b et c.

6. *Variation de la stabilité d'un sol sous diverses influences.* — Pour étudier comment varie la stabilité d'un sol sous diverses influences, il faut déterminer la limite a ou l'ensemble des limites a, b, c, relatives au sol et à l'électrolyte envisagés dans les diverses conditions expérimentales.

L'addition d'une très faible quantité de substance étrangère à la solution colloïdale en peut modifier très profondément la stabilité vis-à-vis des agents floculants.

En déterminant, pour un électrolyte donné, la dose maxima α que peut supporter une certaine solution colloïdale et la dose maxima β que peut supporter la même solution colloïdale après qu'on lui a ajouté une substance étrangère, on se rend compte si la substance étrangère a pour effet d'augmenter ou de diminuer la stabilité de la solution colloïdale vis-à-vis de l'électrolyte considéré. Si β est supérieur à α, c'est que la substance étrangère ajoutée exerce un effet protecteur ; si β est inférieur à α, la substance ajoutée rend au contraire la solution colloïdale plus sensible à l'action de l'électrolyte.

Action des colloïdes dits protecteurs. — On admettait généralement, sur la foi d'expériences faites avec des sols d'or colloïdal, que certains colloïdes dits stables tels que gélatine, albumine, gomme, etc., exercent un effet protecteur sur les solutions colloïdales. En étudiant de manière précise l'influence qu'exerce l'addition de ces substances sur des sols de sulfure d'arsenic et d'hydrate ferrique et sur des suspensions de gomme-gutte et de résine-mastic, nous avons pu établir que cette opinion était erronée. Dans le cas le plus général, l'addition de faibles quantités de colloïde stable rend le sol plus sensible à l'action des électrolytes ; si l'on augmente la quantité de colloïde introduit, l'accroissement d'instabilité qu'il provoque dans le sol s'atténue et finit par s'annuler ; des quantités plus fortes exercent ensuite une action protectrice de plus en plus nette ; toutefois des doses massives peuvent déterminer la floculation du sol. Pour des quantités croissantes de colloïde à partir de zéro, on peut donc observer successivement : 1° un accroissement de sensibilité du sol aux électrolytes ; 2° un effet protecteur vis-à-vis des mêmes électrolytes ; 3° une coagulation en l'absence de tout électrolyte.

Action de quelques électrolytes en quantités très faibles. — L'addition de certains électrolytes en quantité très faible protège le colloïde contre la floculation par d'autres électrolytes. Ainsi, une trace d'ammoniaque telle qu'en peut absorber un sol de sulfure d'arsenic au voisinage duquel se trouve un flacon d'ammoniaque débouché protège le sol très nettement vis-à-vis des floculations par les chlorures alcalins et le chlorure d'aluminium. La potasse se comporte de manière analogue. De même, potasse et ammoniaque protègent les suspensions de gomme-gutte et de résine-mastic vis-à-vis des floculations par les chlorures alcalins et le chlorure d'aluminium.

Phénomènes d'auto-protection. — Dans un très grand nombre de cas, nous avons constaté sur les sols de sulfure d'arsenic, sur les suspensions de gomme-gutte et de résine-mastic, que le sol ou la suspension dans lequel on avait préalablement introduit une dose d'un certain électrolyte trop faible pour en provoquer la floculation pouvait ensuite supporter sans floculer une dose β du même électrolyte supérieure à la dose α que peut supporter le colloïde non traité. L'introduction préalable d'une faible dose dans la solution colloïdale la protège contre l'action de doses plus fortes du même électrolyte.

(Université de Dijon. Laboratoire de Chimie-Physique.)

N° 11. — L'influence de la température sur la vitesse de coagulation des colloïdes; par M. K. JABLCZYNSKI et M[lle] M. KNASTER.

(28.11.1927.)

La vitesse de précipitation d'un colloïde augmente avec l'accroissement de sa température. Cette relation a été étudiée expérimentalement par H. Lachs et M[lle] S. Golberg (1) sur une solution colloïdale d'or : ils mesuraient le temps de passage de la couleur rouge-pourpre du liquide au violet après l'addition d'une solution de chlorure de potassium.

Les périodes de temps, nécessaires à ce changement de couleur, diminuaient avec l'accroissement de la température et proportionnellement au frottement intérieur de l'eau, donc en concordance avec les conclusions tirées de l'équation établie par M. Smoluchowski.

L'application du spectrophotomètre à l'étude de la cinétique dans le domaine des colloïdes (2) permet de déterminer aisément l'influence de la température sur cette cinétique.

Nous nous sommes servis dans ce but de la solution colloïdale de l'hydrate ferrique. Elle a été préparée de la façon habituelle (3). L'hydrosol contenait 7,435 gr. soit 0.36 atomes-grammes Fe et 0,367 gr. soit 0,0103 atomes-grammes Cl dans un litre. Par conséquent, le rapport atomique fut :

$$Fe : Cl = 13,2 : 1$$

On employait pour la coagulation du colloïde une solution de 0,200 normale de KCl, en prenant 10 cc. de cette solution par 10 cc. d'hydrosol. On déterminait le degré de l'opacité par la même technique de spectrophotomètre König-Martens, qui avait été appliquée dans les recherches antérieures sur le même sujet.

Toutefois une modification a été introduite : l'un des faisceaux lumineux arrivait directement d'une lampe à verre dépoli par le collimateur, l'autre, latéralement en passant par une cuve d'absorption, placé dans un thermostat, et par un prisme qui le dirigeait dans la fente correspondante de l'appareil.

Le thermostat avait la forme d'une boîte en laiton, munie de deux petits carreaux en verre, dans les parois opposées. On y plaçait la cuve d'absorption de 15 mm. de distance intérieure entre les deux parois (épaisseur de la couche du colloïde). Le thermostat avait la capacité de 3 litres.

On se servait de la lumière rouge pour toutes les mesures. Le

(1) *Koll. Zeit.*, 1922, t. 31, p. 116. Dans cette étude il y a 4 fautes de calcul. Page 118, table I, colonne 3, la diminution de pourcentage *t/f* par 10° C devrait être de 27 au lieu de 29; 14 au lieu de 19; 6 au lieu de 7; et 33 au lieu de 7.

(2) *Bull.* (4), 1924, t. 35, p. 1277 et 1286; 1925, t. 37, p. 608 et 612; 1926, t. 39, p. 1322.

(3) *Loc. cit.*

liquide du thermostat et celui de la cuve d'absorption étaient agités fortement.

On effectuait les mesures de la manière suivante : après avoir amené la température du thermostat au degré voulu, on versait 10 cc. d'hydrosol de $Fe(OH)^3$ dans la cuve d'absorption et 10 cc. d'une solution 0,200 normale de KCl dans une capsule en porcelaine, enduite de paraffine, et flottant dans le thermostat. Lorsque ces liquides arrivaient à la même température, on versait la solution de KCl, tout en agitant fortement dans la cuve contenant l'hydrosol ferrique.

On notait ce moment, et on le désignait dans les tables par $t = 0$. Tout en faisant tourner l'agitateur avec la vitesse de 750 à 850 tours par minute, on exécutait les mesures, en déterminant la grandeur de l'angle à des intervalles de quelques secondes.

A la suite du changement réciproque d'emploi des fentes du spectrophotometre les angles allaient en décroissant à mesure de l'augmentation du degré de l'opacité.

Il est évident que la formule de la vitesse de coagulation, établie par K. Jablczynski (4), se présentera alors sous la forme :

$$\lg \operatorname{tg} \alpha_0 - \lg \operatorname{tg} \alpha = Kt$$

où α_0 désigne l'angle de rotation du nicol à un moment choisi arbitrairement et pris pour point de départ, et α l'angle mesuré après le temps t, compté depuis ce moment initial. On n'introduisait pas dans les calculs le moment du mélange des deux liquides, à cause de la période d'incubation, dont les données s'écartent toujours du cours normal ultérieur de la coagulation.

Les 5 tableaux ci-joints : nos I, II, III, IV et V présentent les

Tableau I. — Temp. 5° C.

t sec.	$\alpha°$	$K \times 10^3$
0	»	»
150	63,1	»
300	61,0	0,26
450	58,8	0,26
600	56,7	0,25
750	54,5	0,25
900	51,5	0,26
1050	49,6	0,25
		0,26

D'autres mesures ont donné : 0,24 et 0,24

La moyenne : $K_5 \times 10^3 = 0{,}25$.

Tableau II. — Temp. 15° C.

t sec.	$\alpha°$	$K \times 10^3$
0	»	»
60	63,9	»
120	62,1	0,56
180	60,0	0,59
240	57,5	0,63
300	55,6	0,61
360	53,9	0,58
420	51,8	0,57
		0,59

D'autres mesures ont donné : 0,58 et 0,58

La moyenne : $K_{15} \times 10^3 = 0{,}58$.

(4) *Loc. cit.*

TABLEAU III. — Temp. 25° C.

t sec.	α°	$K \times 10^{3}$
0	»	»
30	62,9	»
60	60,7	1,84
90	58,1	1,42
120	55,8	1,37
150	53,6	1,32
180	51,2	1,31
210	49,6	1,23
240	47,0	1,24
270	44,3	1,26
		1,31

D'autres mesures ont donné : 1,35; 1,38; 1,33; 1,33; 1,26 et 1,33.
La moyenne : $K_{25} \times 10^{3} = 1,33$.

TABLEAU IV. — Temp. 35° C.

t sec.	α°	$K \times 10^{3}$
0	»	»
30	61,6	»
45	58,0	2,58
60	55,1	2,78
75	53,2	2,59
90	51,9	2,35
105	48,5	2,54
120	45,3	2,64
		2,58

D'autres mesures ont donné : 2,56 et 2,62,
La moyenne : $K_{35} \times 10^{3} = 2,59$.

TABLEAU V. — Temp. 45° C.

t sec.	α°	$K \times 10^{3}$
0	»	»
5	62,9	»
15	59,8	5,59
25	55,8	6,16
35	52,4	5,92
45	48,4	5,98
55	44,7	5,91
		5,91

L'autre mesure a donné : 5,57.
La moyenne : $K_{45} \times 10^{3} = 5,74$.

TABLEAU VI. — Le coefficient de température.

$\frac{K_{15}}{K_{5}} = \frac{0,58}{0,25}$	$= 2,32$	132 0/0
$\frac{K_{25}}{K_{15}} = \frac{1,33}{0,58}$	$= 2,29$	129 »
$\frac{K_{35}}{K_{25}} = \frac{2,59}{1,33}$	$= 1,95$	95 »
$\frac{K_{45}}{K_{35}} = \frac{5,74}{2,59}$	$= 2,22$	122 »
	2,19	119 0/0 par 10° C.

résultats des mesures, faites à des températures différentes de : 5°, 15°, 25°, 35°, et 45° C.

A mesure que la température monte, la vitesse de coagulation croît. Le coefficient moyen de température fut trouvé égal à 2,19 (Voir le tableau VI), cela veut dire que l'accroissement moyen de K par 10° C. est de 119 0/0, par conséquent autant que l'on

constate pendant les réactions chimiques ordinaires, où la vitesse devient à peu près double par 10° C.

C'est un résultat extrêmement intéressant.

La coagulation, d'après la théorie de Smoluchowski, consiste en choc des particules colloïdales neutres, ce qui, à son tour, repose sur la diffusion des particules.

L'accroissement de la vitesse de diffusion des particules, dans les limites des températures ci-dessus désignées, est d'environ 30 0/0 par 10° C, la vitesse de coagulation aurait dû s'accroître dans la même proportion. Or, le coefficient de température, trouvé par nous, beaucoup plus élevé, fait présumer, que dans le phénomène de coagulation, à part et à côté de la diffusion, d'autres agents doivent encore intervenir.

(Varsovie, Université. Institut de Chimie inorganique.)

N° 12. — La cinétique de coagulation des colloïdes; par MM. K. JABLCZYNSKI et M. SOROCZYNSKI.

(28.11.1927.)

La vitesse de précipitation des colloïdes par les électrolytes, mesurée par la technique au spectrophotomètre, est déterminée par l'équation (1) :

$$\frac{\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0}{t} = K \ldots \qquad (1)$$

où α_0 et α présentent des angles de rotation du nicol au moment t_0 pris pour point de départ et au bout du temps t.

De nombreuses observations confirmèrent l'exactitude de l'équation (1). Toutefois, la valeur du coefficient K ne reste constante qu'à condition que l'angle limite de rotation correspondant au plus haut degré de l'opacité, soit égal à 90° ou à peine inférieur. Nous obtenons alors pour $t = \infty$ également $\lg \operatorname{tg} \alpha = \infty$. Au contraire, si l'angle limite est beaucoup plus petit, p. ex. $\alpha_0 = 60°$, la valeur du coefficient K doit décroître à mesure du décroissement du temps, car pour $t = \infty$ le numérateur de l'équation (1) prend une valeur finie ($\lg \operatorname{tg} 60° = 0,2386$) et K devient égal à 0.

Nous présentons ces deux cas dans les tableaux 1-5.

Afin de mettre cette équation sous une forme plus générale, donc indépendamment de la grandeur de l'angle limite, nous admettons que *la vitesse de l'augmentation de l'opacité est proportionnelle à la différence de l'opacité à son état final et au moment donné;* cette vitesse décroît plus ou rapproche de l'état final.

Nous exprimons, comme nous l'avons fait antérieurement, le degré de l'opacité y par l'équation :

$$y = \lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 \qquad (2)$$

(1) *Bull.* (4), 1924, t. 35, p. 1277 et 1286; 1925, t. 37, p. 608 et 618; 1926, t. 39, p. 1322.

Le degré de l'opacité final sera alors :

$$y_\infty = \lg \operatorname{tg} \alpha_x - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 \qquad (3)$$

Conformément au principe formulé ci-dessus la vitesse de l'augmentation de l'opacité sera :

$$\frac{dy}{dt} = K_1(y_\infty - y) \qquad (4)$$

d'où, par intégration, nous obtenons définitivement :

$$\lg \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_\infty - \lg \operatorname{tg} \alpha_0}{\lg \operatorname{tg} \alpha_\infty - \lg \operatorname{tg} \alpha} = K_1 t \qquad (5)$$

soit, une équation sous une forme plus générale que (1).

Il est facile de prouver que l'équation (1) ne présente qu'un cas particulier de (5), si on développe en séries l'équation (5) (après avoir préalablement changé de signe) et qu'on n'en prend en considération que les deux premiers termes.

Alors :

$$\frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_\infty - \lg \operatorname{tg} \alpha}{\lg \operatorname{tg} \alpha_\infty - \lg \operatorname{tg} \alpha_0} = e^{-\frac{K_1 t}{\lg e}} = 1 - \frac{K_1 t}{\lg e} \qquad (6)$$

d'où l'on tire :

$$\lg \operatorname{tg} \alpha - \lg \operatorname{tg} \alpha_0 = (\lg \operatorname{tg} \alpha_\infty - \lg \operatorname{tg} \alpha_0) \frac{K_1}{\lg e} t = K t \qquad (7)$$

C'est-à-dire que l'on revient à l'équation (1).

Afin de vérifier l'exactitude de l'équation (5) par une expérience directe, nous avons effectué des mesures sur une solution colloïdale de l'hydrate ferrique, toujours la même, faisant varier seulement l'épaisseur de la couche de cet hydrosol, en prenant pour chaque mesure des cuves d'absorption différentes, de distances de parois variant entre 50 mm. et 5 mm. L'angle limite de l'opacité α_0 diminuait à mesure de la réduction de la couche de l'hydrosol.

L'hydrosol contenait $2^{gr},04$, c'est-à-dire 0,0373 atomes-grammes de Fe et $0^{g},249$, c'est-à-dire 0,0070 atomes-grammes de Cl dans un litre, ce qui correspondait au rapport atomique : Fe:Cl = 5,33 : 1.

Pour la précipitation du colloïde par l'électrolyte on se servit d'une solution 0,40 norm. de KCl dans la proportion d'un volume de cette solution pour deux volumes d'hydrosol.

Technique. — On se servait du spectrophotomètre de König-Martens. L'une des fentes recevait la lumière incidente directe d'une lampe électrique en verre dépoli, dans la seconde fente pénétrait le faisceau lumineux latéral d'une autre lampe toute pareille, à l'aide d'un prisme placé devant la fente. C'est sur le parcours de ce second faisceau qu'était placée la cuve d'absorption, contenant le liquide à étudier.

Les mesures ont été effectuées avec la lumière jaune, la tempéra-

ture de la chambre fut assez exactement maintenue à 15° C. Afin d'éviter l'élévation de la température de l'hydrosol sous l'influence de l'échauffement provoqué par la lampe, celle-ci ne fut allumée qu'un instant avant la détermination de l'angle.

Les cuves d'absorption aux parois parallèles et polies furent respectivement de distances de parois de : 50, 30, 20, 10 et 5 mm.

Dans toutes les cuves, sauf la dernière, il y avait de petits agitateurs mis en mouvement rotatoire par un moteur, à la vitesse de 600-700 tours par minute.

Le liquide de la plus petite cuve était agité avant chaque lecture à l'aide d'une petite baguette en verre.

Le mélange des liqueurs fut fait à raison de 2 vol. d'hydrosol pour 1 vol. de 0,400 norm. de KCl ; on l'effectuait soit dans la petite cuve d'absorption, tout en l'agitant vigoureusement, soit dans un bécher, d'où l'on verrait le mélange dans la cuve.

Le moment du mélange de deux solutions est indiqué dans les tableaux par 0.

La notation de l'angle limite se faisait après 24 heures de séjour du colloïde dans la cuve d'absorption.

Nous présentons les résultats des mesures dans les tableaux 1-5.

Dans les trois premiers tableaux, pour les épaisseurs des couches du liquide de 50, 30 et 20 mm., nous constatons que la valeur du coefficient K, calculée d'après l'équation (1) est presque constante ; il faut remarquer que les angles limites ont une valeur de 90°, 87°5′ et 86°6′.

Au contraire, K diminue déjà pour une épaisseur de la couche liquide de 10 mm. et pour l'angle limite de 80°4′ (tableau IV).

Cette diminution est encore plus fortement accusée pour l'épaisseur

TABLEAU I. — L'épaisseur de la couche du colloïde : 50 mm. L'angle limite : α_∞ = env. 90°.

t min.	$\alpha°$	$K \times 10^3$
0	74,1	»
0,5	76,9	176
1	79,2	174
1,5	80,9	167
2	82,6	171
2,5	84,2	179
3	85,2	177
		174

TABLEAU II. — L'épaisseur de la couche du colloïde : 30 mm. L'angle limite : α_∞ = 87°,5.

t min.	$\alpha°$	$K \times 10^3$
0	59,1	»
1	64,2	(92,7)
1,5	66,9	98,1
2	69,3	99,9
2,5	70,8	94,1
3	73,0	97,2
4	76,2	96,7
5	79,0	97,7
6	81,2	97,9
7	83,1	99,2
		97,6

TABLEAU III. — L'épaisseur de la couche du colloïde : 20 mm. L'angle limite : $\alpha_\infty = 86°,6$.

t min.	$\alpha°$	$k \times 10^3$
0	50,3	»
1	54,6	67,5
2	58,6	66,8
3	62,5	67,6
4	66,0	67,7
5	69,2	67,9
6	72,2	68,8
7	74,7	68,9
8	76,9	69,0
10	80,0	67,3
		67,9

TABLEAU IV. — L'épaisseur de la couche du colloïde : 10 mm. L'angle limite : $\alpha_\infty = 80°,4$.

t min.	$\alpha°$	$k \times 10^3$	$k_1 \times 10^3$
0	39,9	»	»
1	43,2	»	»
2	46,5	50,1	28,1
3	49,6	48,7	28,2
4	52,7	48,5	29,1
5	54,8	44,7	27,5
6	57,2	43,6	27,3
7	59,7	43,4	28,7
8	62,1	43,3	29,6
9	69,1	42,9	30,0
			28,6

TABLEAU V. — L'épaisseur de la couche du colloïde : 5 mm. L'angle limite : $\alpha_\infty = 67°,8$.

t min.	$\alpha°$	$k \times 10^3$	$k_1 \times 10^3$
0	37,1	»	»
1	38,0	»	»
2	40,2	34,1	31,5
4	43,5	28,1	27,6
6	47,3	28,4	30,0
8	50,1	26,4	29,7
10	53,1	25,7	31,3
12	54,8	23,5	30,0
15	57,2	21,3	29,4
18	59,3	19,6	29,7
21	61,1	18,3	30,3
27	62,9	15,3	28,6
			29,8

de la couche liquide de 5 mm. et pour l'angle de 67°3′ (tableau V).

Nous avons appliqué dans les deux dernières mesures l'équation (5) ; le coefficient K ainsi calculé, reste nettement constant, de cette manière l'équation (5) a été vérifiée.

loi nous pouvons noter un détail caractéristique : la première mesure a duré à peine 3 minutes ; les mesures 2, 3 et 4, de 7 à 8 minutes ; tandis que la mesure 5 a demandé 27 minutes, ce qui veut dire qu'elle embrassait une période de coagulation beaucoup plus vaste. On pourrait en conclure que les mesures de petits angles de α_{∞} se prêteraient le mieux à l'étude de phénomènes cinétiques.

Pourtant la considération du fait que la détermination exacte de l'angle limite n'est point aisée et qu'autant l'invariabilité que la valeur du coefficient K dépend de la grandeur de cet angle, il vaudrait mieux, pour l'étude de la cinétique de coagulation, avoir recours, soit aux solutions plus concentrées, soit aux couches de liquide plus épaisses, afin que l'angle limite s'approche, dans la mesure du possible, de 90°.

(Varsovie, Université. Institut de Chimie inorganique.)

N° 13. — La structure moléculaire des liquides et des solides; par G. ANTONOFF.

(14.11.1927.)

INTRODUCTION.

Les idées actuelles sur la nature des liquides sont quelque peu dénuées de coordination et, d'une manière générale, aucune théorie récente n'est d'un caractère suffisamment compréhensif pour pouvoir résoudre l'énigme de l'état liquide. Il a été admis que les liquides peuvent être divisés en « liquides normaux » et liquides anormaux. Les premiers ont été nommés ainsi parce qu'ils obéissaient à quelques lois empiriques dénuées de tout fondement théorique. Un observateur sérieux de la nature sait que tout est normal et se produit suivant des lois naturelles définies et invariables et qui ne souffrent aucune exception.

Si un phénomène nous paraît anormal du point de vue d'une loi basée sur un nombre limité de faits, cela signifie seulement que la vraie loi n'a pas été trouvée Cela s'est suffisamment produit avec les liquides. Il en est résulté des recherches faites d'un point de vue purement empirique par la plupart des chercheurs, avec une accumulation de faits particuliers, sans une théorie satisfaisante ni même une hypothèse féconde. Une grande somme de travail a été dépensée pour l'étude des solutions, c'est-à-dire des mélanges de différents liquides, et il en résulte que le problème des liquides, déjà difficile, est devenu encore plus compliqué, par le fait d'une action mutuelle des deux liquides, action dont la nature n'est pas encore définie.

Il est donc évident que le problème des liquides purs doit être résolu avant que l'étude des solutions ne soit entreprise. C'est d'après ces considérations que j'ai commencé mon travail. Mais il est assez curieux que j'en aie eu l'idée par l'étude des systèmes binaires, lesquels, dans certaines conditions jettent quelque lumière

sur la nature des liquides purs. Quoique, ainsi que je l'ai dit, le problème des liquides purs soit dans son essence plus simple que celui des solutions, il n'existe, dans l'état actuel de nos connaissances, aucune méthode directe ou indirecte, permettant de déterminer le poids moléculaire des liquides. La plupart des théories admettent que les corps à l'état liquide doivent avoir même poids moléculaire qu'à l'état gazeux. D'autres tendent à supposer que le processus de la condensation est lié à un changement dans l'état moléculaire, mais aucune théorie n'indique où et quand le phénomène d'association se produit.

Ainsi van der Waals, en 1876, a exprimé l'idée que, le passage à l'état liquide d'un gaz étant continu, le liquide doit avoir le même poids moléculaire qu'à l'état gazeux. Plus tard, Ramsay et Shields ont essayé d'estimer la grandeur moléculaire, se basant sur les données de Eötvös. On a espéré d'abord que leur méthode pouvait avoir un caractère tout à fait général, mais elle a failli en dehors de quelques limites. Actuellement il y a une tendance d'admettre le changement du poids moléculaire par le fait de la liquéfaction.

Parmi les théories de ce genre, celles de Harver et Drucker peuvent être mentionnées.

La littérature du sujet est assez vaste et elle peut être trouvée dans la monographie : « Molecular Association », par W. E. S. Turner, jusqu'à 1915. D'après cet auteur, van der Waals a changé ses vues à la fin de sa vie et tendait à admettre l'association moléculaire comme suite de condensation.

Dans la préface Turner indique la nécessité d'un principe général, comparable avec l'hypothèse Avogadro.

CHAPITRE PREMIER. — PREMIÈRE MÉTHODE.

§ 1). *Théorie.* — Quoiqu'il n'existe aucune méthode permettant de déterminer le poids moléculaire des liquides, la théorie des solutions nous donne la possibilité de calculer le poids moléculaire d'une substance dissoute. Van't Hoff a défini les lois de la pression osmotique, suivant lesquelles ladite pression et d'autres propriétés qui en dépendent — abaissement du point de congélation, élévation du point d'ébullition — sont proportionnelles au nombre de particules dissoutes independamment de leur nature. Van't Hoff a montré, en outre, que la matière dissoute obéit aux mêmes lois que l'état gazeux Ces lois peuvent être vérifiées pour les solutions diluées. Mais dans des solutions plus concentrées on constate des écarts appréciables. Comme dans le cas des gaz, il est naturel d'admettre que si les lois simples ne sont plus suivies, cela est dû aux forces moléculaires que l'on ne peut plus négliger aux grandes concentrations, lorsque la distance entre les molécules devient petite et le champ des forces moléculaires tout à fait appréciable (1).

(1) P. DEBYE, *Verhandl. Schweiz Naturforsch. Ges. Freiburg.*, 1926, t. 3, p. 128-146.

J'ai cependant des raisons de croire que les forces moléculaires n'ont aucun effet snr les propriétés indiquées ci-dessus, ainsi que je le montrerai dans la suite.

Je suis arrivé à la conclusion que l'une, au moins, des raisons pour lesquelles les lois simples ne sont pas suivies, rigoureusement, est *le changement du poids moléculaire d'un liquide par l'effet des variations de température.*

J'admets donc que les lois citées plus haut sont exactes dans leur essence; et dans des conditions appropriées, lorsque d'autres facteurs sont éliminés, l'écart à ces lois peut être attribué à certains changements moléculaires. De la même manière, les exceptions des électrolytes à ces lois ont conduit Arrhénius à conclure qu'ils étaient partiellement dissociés en ions libres.

La loi de Raoult (abaissement de la tension de vapeur proportionnel au nombre de molécules dissoutes) considérée de ce point de vue, n'est à péu près correcte que pour des solutions très diluées. Il est cependant possible de montrer que les solutions dites iso-osmotiques auront même point de congélation et même tension de vapeur, que les forces moléculaires y soient *égales* ou *largement différentes*. Si cela peut être prouvé, l'exactitude de la loi de Van't Hoff sera très probable pour des solutions autres que les solutions très diluées. La loi de Van't Hoff est la suivante : « Les solutions iso-osmotiques contiennent à volume égal, à la même température, le même nombre de molécules dissoutes et ce nombre est le même que si la matière dissoute était gazeuse. »

Il est évident que. puisque dans ce cas, nous nous occupons de solutions iso-osmotiques à la même température, le système devient beaucoup plus simple et n'est pas compliqué par des changements dans l'état moléculaire du solvant, ce qui complique tellement la loi de Raoult.

§ 2). *Preuves expérimentales.* — Comme exemples typiques des solutions iso-osmotiques on peut indiquer les systèmes formés de deux liquides superposés tels que le phénol et l'eau.

L'étude de ces systèmes montre que le processus consiste dans *la condensation d'une substance au sein d'un dissolvant exactement de la même maniére qu'une substance gazeuse isolée se condense dans un récipient qui ne contient pas autre chose.* Les systèmes cités plus haut montrent exactement les mêmes phénomènes critiques, avec la seule différence qu'ils se séparent en deux phases liquides et non en liquide et vapeur comme la substance isolée le fait en son point critique.

En appliquant les vues de Van't Hoff nous voyons que dans l'une de ces couches la matière dissoute se conduit exactement comme un gaz à l'intérieur d'un autre liquide. Il nous sera possible de montrer aussi que dans l'autre la matière dissoute se conduira comme un liquide type à l'intérieur d'un autre liquide.

L'expérience montre que les systèmes formés de deux couches liquides superposées (je les nommerai : systémes liquide-liquide pour les distinguer des systèmes liquide-gaz où une substance gazeuse se liquéfie et forme deux phases) sont caractérisés par le fait que toutes leurs propriétés, lesquelles selon Van't Hoff dépen-

dont du nombre de leurs molécules et non de leur nature, *restent invariables avec le changement de concentration* dans la région critique (c'est-à-dire autour du point critique) et dans tous les cas où l'on a deux couches liquides en équilibre.

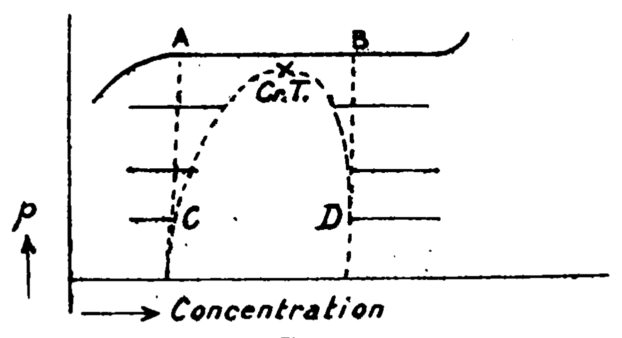


Fig. 1.

Dans la figure 1 les concentrations sont portées en abscisses et, en ordonnées, les tensions de vapeur P ou toute antre propriété dépendant du nombre de molécules.

La courbe en pointillé est la courbe de solubilité.

A l'extérieur de cette courbe le système est partout homogène et à l'intérieur on a toujours deux phases liquides en équilibre.

On peut montrer que les systèmes formés de deux couches liquides superposées doivent être considérés comme deux solutions équlmoléculaires dans le même solvant. L'idée courante est que l'une des couches est une solution de phénol dans l'eau et l'autre une solution d'eau dans le phénol. L'étude des courbes de congélation montre que les deux solutions sont situées d'un même côté du point eutectique et qu'elles sont par conséquent toutes deux des solutions dans le même solvant (voir *fig.* 2). La courbe pointillée signifie la même chose que dans la figure 1.

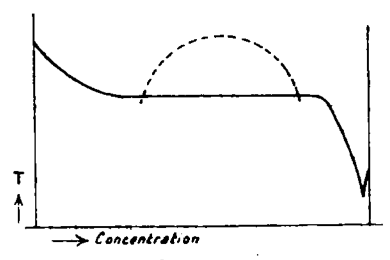


Fig. 2.

Ou voit que la courbe devient horizontale à une certaine concentration et reste invariable tant qu'il existe deux phases liquides. Du point de vue de la théorie précédente cela signifie que *les deux*

couches liquides doivent contenir le même nombre de molécules par unité de volume.

Nous voyons ainsi que les propriétés physiques de ce système indiquent qu'à partir d'une certaine concentration les molécules ajoutées se combinent aux molécules en solution sans en augmenter le nombre. Tout cela est exact si l'on admet que les lois élémentaires des solutions diluées ne sont pas modifiées par d'autres facteurs tels que les forces moléculaires.

La figure 1 montre que les propriétés dépendant du nombre de molécules, telles que la tension de vapeur, restent constantes pour une grande variation de la concentration, même bien au dehors de la courbe de solubilité, c'est-à-dire dans les régions où le système est homogène.

Il est intéressant de remarquer que *dans la région critique la tension superficielle se comporte de la même façon : elle reste constante pour une grande variation de la concentration.*

Tandis que les autres propriétés restent toujours les mêmes pour les deux couches, à toutes les températures, ce qui a été dit pour la tension superficielle ne s'applique que dans la région critique : à des températures plus basses les tensions superficielles des deux couches diffèrent énormément. Ceci est très significatif du point de vue de la théorie des solutions.

Considérons de nouveau la figure 1. Soient deux solutions dont les états sont représentés par les points A et B. En abaissant la température (ce qui revient à suivre les 2 lignes pointillées verticales) on arrive à deux solutions représentées par les points C et D. Ces solutions sont en équilibre et ont même tension de vapeur.

À une certaine température dans la région critique elles ont même tension de vapeur et même tension superficielle.

Refroidissons-les à la température de congélation : elles vont se solidifier à la même température, elles auront encore même tension de vapeur mais à cette température leurs tensions superficielles seront très différentes.

Ceci montre que les forces moléculaires n'ont aucune influence sur toutes les propriétés dépendant du nombre de molécules.

Il apparaît donc que dans des cas semblables au précédent la théorie de Van't Hoff s'applique même si les solutions en question ne sont pas rigoureusement des solutions diluées. Les deux couches liquides en équilibre contenant le même nombre de molécules d'espèces différentes sont ainsi des solutions également concentrées. Si l'on considère que le fait de satisfaire à la loi de Van't Hoff est une condition d'équilibre entre deux phases liquides, cette condition doit être vérifiée exactement sous l'influence de toutes les forces intérieures et extérieures.

Nous avons déjà indiqué que la condensation d'une substance isolée dans la région critique se produit exactement suivant les mêmes lois que lorsqu'un liquide se sépare en deux couches liquides distinctes.

Imaginons que dans ce dernier système, toutes les autres conditions restant invariables, on retire soudain le solvant. Ce qui reste alors dans la phase supérieure est une substance qui se conduit

comme un gaz. La substance qui reste dans la phase inférieure se conduit comme un liquide type. J'ai donné des exemples montrant que dans certaines conditions une substance dissoute se conduit réellement comme un gaz, ainsi que le dit Van't Hoff et dans d'autres conditions au contraire elle agit comme un liquide type (2).

Si l'on considère tout cela il devient évident que la condensation d'une substance isolée en un liquide doit se produire d'après les conditions indiquées plus haut, c'est-à-dire :

Le nombre de molécules par unité de volume dans la phase gazeuse doit être égal au nombre de molécules dans le liquide, lorsqu'ils sont en équilibre sous l'influence de toutes les forces intérieures et extérieures.

Comme le poids moléculaire des vapeurs peut être facilement déterminé par l'une des méthodes existantes nous avons ainsi un moyen de déterminer le facteur d'association à toutes les températures.

$$x = \frac{\delta}{\delta_v}$$

où :

x est le facteur d'association,
δ_l la densité du liquide,
δ_v la densité de la vapeur.

Cette méthode donne une idée de l'état moléculaire des liquides par une voie un peu détournée, car à ce point de vue la théorie des solutions, grâce à Van't Hoff, se trouve être plus avancée que la théorie des liquides purs.

Dans le cas liquide-vapeur, on ne retrouve pas des propriétés telles que l'abaissement du point de congélation ou l'élévation du point d'ébullition. L'analogie de conduite des deux systèmes, du point de vue de la pression, se reconnaît dans le fait que la phase liquide doit exercer la même pression extérieure que la phase gazeuse, de même que la pression osmotique de la couche supérieure de liquide doit être égale à la pression de la couche inférieure.

Il y a une autre méthode pour pousser plus loin cette analogie. On peut montrer que par des considérations sur la tension superficielle on est conduit aux mêmes conclusions indépendamment de toute théorie des solutions diluées.

CHAPITRE II. — DEUXIÈME MÉTHODE.

Bien que la nature des forces moléculaires soit encore inconnue on ne peut mettre en doute leur existence, même à de hautes températures, ni du fait qu'elles caractérisent toutes les substances sans tenir compte de leur nature.

Il paraît probable à première vue que les forces moléculaires soient de nature électrique (3). Certaines substances sont considé-

(2) *Phil. Mag.*, Mai 1926; *ibid.*, Mars, 1927.
(3) P. DEBYE, *Loc. cit.*

rées comme ayant des molécules formant un doublet électrique. Que ce caractère de la molécule explique ou non l'attraction moléculaire, cela est une autre question. Le fait est que dans certains cas les molécules ont un caractère non polaire.

Ainsi même si la véritable nature de ces forces n'est pas connue, cela importe peu pourvu qu'on puisse les identifier et les mesurer.

On reconnaît généralement que comme résultat de ces forces moléculaires, quelle que soit leur nature, une tension superficielle existe, une force tangentielle à la surface et une force perpendiculaire à celle-ci agissant intérieurement, et à laquelle est due la pression dite normale ou moléculaire.

Les problèmes de la tension superficielle m'ont intéressé autrefois, mais je ne puis en quelque sorte les utiliser pour ce travail. Je décidai donc de faire un travail théorique dans une direction différente de celle généralement adoptée. Dans ce but, j'allai à Cambridge et recevant là-bas l'aide nécessaire au point de vue mathématique je pus mettre au point une théorie de la tension superficielle d'après l'hypothèse que la molécule est un petit doublet électrique. Cette hypothèse fut acceptée, seulement comme une possibilité. Cependant je pus en déduire certaines relations entre la tension superficielle et la pression normale, relations indépendantes de l'hypothèse et qui seraient exactes en admettant n'importe quelle loi d'attraction moléculaire ; dans ces expressions la tension superficielle et la pression normale sont des fonctions du nombre de molécules par unité de volume (4). Ainsi pour la tension superficielle je trouvai l'expression suivante, déduite de sa définition :

$$\alpha = \mathrm{KF}n^{1/3} \qquad (1)$$

où :

α est la tension superficielle,
K est une constante,
F est la force d'attraction entre deux molécules,
n le nombre de molécules par unité de volume.

Pour la pression normale P par cm² de surface l'expression est :

$$\mathrm{P} = \mathrm{K}\alpha n^{4/3} \qquad (2)$$

De l'expression (2) on déduira des relations importantes qui pourront éclaircir la question de la nature des liquides.

Mais avant de le faire, je dois rappeler quelques faits d'expérience sur lesquels ma théorie est basée.

Dans une communication sur mes expériences (5) j'ai montré que lorsque 2 couches liquides sont en équilibre, l'expression suivante est exacte :

$$\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 \qquad (3)$$

α_{12} est la tension interfaciale à la limite des deux couches,
α_1 est la tension superficielle d'une couche saturée,
α_2 est la tension superficielle de l'autre couche saturée.

(4) *Phil. Mag.*, Nov. 1918 ; *ibid.*, Sept. 1919.
(5) *J. ch. Phys.* (Genève), t. 5, Juillet, 1907.

J'appellerai cette relation la *loi de différence*. On peut considérer comme évident le fait que lorsque deux couches sont en équilibre :

$$P_{12} = P_1 - P_2 \qquad (4)$$

Fig. 3.

c'est-à-dire la force résultante P_{12} doit être égale à la différence des forces intérieures P_1 et P_2 agissant en sens contraires.

Mais il n'est nullement évident que l'expression (3) s'ensuive automatiquement.

On peut montrer que (3) peut devenir compatible avec (4) seulement dans certaines conditions :

En se basant sur l'expression (2), la relation (4) peut être présentée de la manière suivante :

$$P_1 = K\alpha_1 n_1^{1/3}$$
$$P_2 = K\alpha_2 n_2^{1/3}$$
$$P_{12} = K\alpha_{12} n_{12}^{1/3}$$

alors :

$$\alpha_{12} n_{12}^{1/3} = \alpha_1 n_1^{1/3} - \alpha_2 n_2^{1/3}$$

cette expression devient identique à :

$$\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2$$

si :

$$n_{12} = n_1 = n_2$$

On peut aussi montrer que $\alpha_{12} = \alpha_{21}$, c'est-à-dire que l'on obtient la même valeur soit que l'on mesure la tension de α_1, contre α_2 ou l'inverse.

Par conséquent : $n_{12} = n_{21}$

c'est-à-dire de chaque côté de la surface de contact la concentration moléculaire doit être la même et elle doit être égale à celle de la surface libre des deux couches.

En d'autres termes la concentration moléculaire des deux solutions doit être la même partout. Ceci coïncide avec ce que nous avons dit dans le chapitre précédent et avec le fait que les deux solutions gèlent à la même température.

Ainsi nous arrivons une fois de plus, à la même conclusion que *dans deux couches liquides en équilibre, il y a un nombre égal de molécules par unité de volume.*

Cette fois on a obtenu la relation sans faire appel à la théorie

des solutions diluées et on l'a déduite en admettant des forces moléculaires très différentes pour les deux couches.

Cette méthode nous permet aussi d'étendre la loi citée aux systèmes liquide-vapeur : on peut le faire de la manière suivante : La relation :

$$\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2$$

devient dans la région critique :

$$\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 = 0$$

Ceci se déduit du fait, indiqué dans le chapitre précédent, que la tension superficielle dans la région critique est indépendante de la concentration. Cela signifie que deux solutions de concentrations différentes ont la même tension superficielle au point critique et quelques degrés au-dessous de ce point. L'expérience montre en effet que dans ce cas le ménisque de séparation de deux couches liquides devient plan.

Un tube capillaire introduit dans le tube contenant les deux couches ne montre aucune dénivellation au point critique et 2-3° au-dessous. Ce n'est qu'à une température inférieure que le ménisque commence à s'incurver et que la montée capillaire devient appréciable.

Sur les systèmes liquide-vapeur, au voisinage du point critique, on a pu remarquer le même phénomène : *Le ménisque séparant liquide et vapeur devient plan* (6). La montée capillaire n'existe pas au point critique et 2-3° audessous. Ceci indique que :

$$\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 = 0$$

En d'autres termes dans la région critique, la loi de différence est vraie pour le système liquide-vapeur avec sa conséquence naturelle que les deux phases contiennent un nombre égal de molécules par unité de volume.

A des températures plus basses nous n'avons aucune méthode convenable pour mesurer la tension superficielle de deux phases isolées, car la methode capillaire nous donne la valeur de la tension à la surface de séparation liquide-vapeur.

L'étude d'autres propriétés peut donner de nombreuses preuves indiquant que le système liquide-vapeur est soumis aux mêmes lois que le système liquide-liquide.

Dans le prochain chapitre, je montrerai l'influence des changements de températures sur les deux sortes de systèmes.

Poids moléculaire des liquides à différentes températures.

Si l'on porte en abscisses les températures et en ordonnées les densités de deux phases saturées ou obtient une courbe ayant la forme d'une parabole dissymétrique.

(6) *Phil. Mag.*, mai 1926.

(7) Elle est nommée en général la loi du diamètre rectiligne de Cailletet-Mathias.

La moyenne $\frac{\delta_1 + \delta_2}{2}$ donne généralement une ligne droite (7) et l'on suppose que son intersection avec la parabole est au point critique. La fig. IV s'applique également aux systèmes liquide-liquide et aux systèmes liquide-gaz. Dans le premier cas δ_1 signifie la densité de la couche liquide inférieure, et δ_2 celle du liquide supérieur. S'il s'agit des systèmes liquide-gaz, δ_1 est la densité du liquide et δ_2 celle de la vapeur.

J'ai fait quelques expériences sur le système aniline-amylène, lequel a son point critique à 14° C environ.

En groupant les résultats j'obtins une courbe du genre de la figure 4.

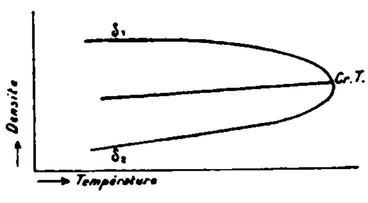


Fig. 4.

Je portai aussi les températures en abscisses et, en ordonnées, les concentrations ou bien les densités : j'obtins ce que l'on appelle en général la courbe de solubilité.

Dans cette courbe je remarquai une déviation nette juste au voisinage du point critique. Je vis ensuite que ce point anguleux se retrouve en recommençant l'expérience, quoique les courbes obtenues avec différents échantillons diffèrent l'une de l'autre, les différences étant dues aux impuretés de l'amylène suivant sa méthode de préparation.

En mesurant la tension interfaciale du point critique vers les températures inférieures je remarquai également que dans cette région un point se trouve toujours très en dehors de la courbe.

La relation entre densités et concentrations dans le système aniline-amylène est telle que tandis que la courbe densités-températures paraît à peine discontinue, la courbe concentrations-températures a une ondulation très marquée. Je recherchai alors les résultats d'autres auteurs et j'y retrouvai ce caractère de discontinuité. Cependant aucun auteur n'avait fait attention à ce fait, et pour cette raison la position exacte des points anguleux n'est pas toujours clairement indiquée.

L'effet est plus apparent si l'on porte en abscisses l'excès de concentration entre les deux couches et en ordonnées les températures.

Ainsi le caractère discontinu de la courbe apparaît clairement dans le système phénol-eau. (*Fig.* 5).

Je recherchai ensuite la plupart des données existantes sur les systèmes liquide-vapeur.

Ces systèmes sont étudiés avec beaucoup plus de soins, les nombres y sont donnés avec quatre chiffres décimaux.

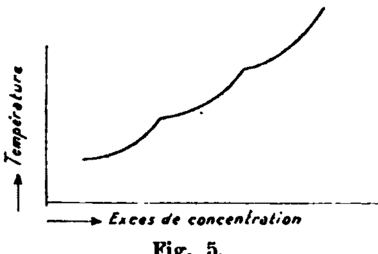


Fig. 5.

Tous ces nombres indiquent la *discontinuité des courbes de densité*. Ce caractère est à peine perceptible à l'œil nu, si le dessin est exécuté à une échelle où la quatrième décimale correspond à une subdivision de 1 mm., mais on peut l'apercevoir quand même (8).

La figure 6 le représente d'une manière exagérée. Le soi-disant

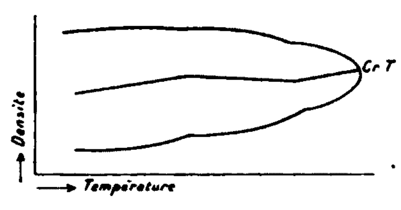


Fig. 6.

diamètre rectiligne obtenu en portant en ordonnées $\frac{\delta_1 + \delta_2}{2}$ devient une *ligne brisée*.

On voit clairement par ce qui précède que si l'on porte en abscisses δ_1-δ_2, les courbures peuvent être intensifiées et les points anguleux trouvés plus facilement.

Comme de plus, on se sert de $\delta_1 - \delta_2$ pour calculer la tension superficielle par la méthode capillaire, je portai en ordonnées $\delta = \delta_1 - \delta_2$.

Je trouvai ainsi que la courbe des δ peut être représentée par un certain nombre d'équations de la forme (9) :

$$A e^{\lambda\delta} = T + A$$
$$A_1 e^{\lambda_1\delta} = T + B_1$$
$$A_2 e^{\lambda_2\delta} = T + B_2$$

où T est la température en degré centigrade à partir du point critique.

Chaque tronçon de courbe entre deux points anguleux peut être représenté par une équation exponentielle avec des constantes diffé-

(8) *Phil. Mag.*, juillet 1925 ; *Zeit. phys. Chem.*, t. 117, p. 1924

(9) *Phil. Mag.*, juillet 1925.

rentes. Le premier changement à partir du point critique diffère des autres en ce que les deux constantes sont identiques.

D'autres propriétés, dans lesquelles la densité intervient, montrent aussi ce caractère de discontinuité.

Les chaleurs latentes de vaporisation donnent des points anguleux aux mêmes endroits et ces points sont beaucoup plus distincts. Ces courbes peuvent être exprimées par une série d'équations de la même forme,

D'autre part, pour les tensions superficielles et les viscosités l'expression sera également exponentielle mais avec la température en exposant, c'est-à-dire :

$$\alpha + A = Ae^{\lambda T}$$
$$\alpha + B_1 = A_1 e^{\lambda_1 T}$$
$$\alpha + B_2 = A_2 e^{\lambda_2 T}$$

On ne peut plus admettre que la tension superficielle soit une fonction linéaire de la température. Les écarts à cette loi ont un caractère tout à fait systématique et sont trop importants pour être négligés.

J'ai indiqué à la page 168 que le facteur d'association x pouvait être calculé comme un rapport entre la densité du liquide et celle de la vapeur.

$$x = \frac{\delta_l}{\delta_v}$$

Il est intéressant de déterminer les valeurs de x pour les régions de la courbe correspondant aux points anguleux. Cette étude n'est pas facile et demande beaucoup de travail ; je ne puis ici que donner les résultats obtenus et laisser à ceux que la question intéresse le soin de vérifier ces résultats sur un dessin de dimensions supérieures aux pages d'un périodique (10).

Pour l'acétate d'éthyle, j'ai trouvé pour x :

$$x : 2, 6, 18, 36, 144, 864, \text{etc.}$$

La condensation se fait donc aux périodes suivantes :

$$3A_2 = A_6$$
$$3A_6 = A_{18}$$
$$2A_{18} = A_{36}$$
$$4A_{36} = A_{144}$$
$$6A_{144} = A_{864}$$

Résultats obtenus pour l'alcool propylique :

$$6A_2 = A_{12}$$
$$3A_{12} = A_{36}$$
$$4A_{36} = A_{144}$$
$$18A_{144} = A_{2590}$$

(10) *Phil. Mag.*, mars 1927.

Dans tous ces cas le premier échelon conduisant à la formation de doubles molécules : $A + A = A_2$ se trouve au-dessus du point critique. Juste au-dessus de ce point critique le système se compose d'un nombre égal de molécules doubles et de molécules simples. Au point critique elles se séparent en deux couches sans dépense d'énergie appréciable ; les molécules doubles formant la couche inférieure et les molécules simples la couche supérieure.

On peut voir que dans le cas phénol-eau la condensation se fait comme suit :

$$A + A = A_2$$
$$A_2 + A_2 = A_4$$
$$A_4 + A_4 = A_8$$

le premier changement se faisant au-dessus du point critique. Ici le système liquide-liquide nous aide à expliquer le mécanisme du premier changement. Comme il a été dit, dans la région critique, la tension de vapeur et la tension superficielle sont indépendantes de la concentration. Lorsque le système se sépare en deux phases, deux couches se forment ayant même tension de vapeur et même tension superficielle : par conséquent cette transformation ne nécessite aucune dépense d'énergie.

La forme de la courbe de tension de vapeur dans la région critique est telle qu'on pourrait s'y attendre, si sous l'effet de la pression, deux molécules se combinaient en une seule. Le fait que, au point critique, la séparation se produit en deux phases d'égal volume, indique que 1/3 des molécules se fixe sur un autre tiers pour former des molécules doubles.

Ainsi au point critique le système contiendra un nombre égal de molécules doubles et simples, lesquelles après séparation occuperont des volumes égaux.

Conclusion et extension a l'état solide de la théorie exposée.

Les résultats indiqués dans ce mémoire sont confirmés par toutes les preuves existantes pour tous les systèmes où les nombres donnés sont exacts. Le caractère discontinu des propriétés des liquides en fonction de la température apparait toujours dans les ouvrages de Ramsay et Shields, Sydney Young et d'autres. Seulement dans le cas où l'on sait qu'une décomposition chimique se produit les résultats deviennent confus. Il est vrai que les auteurs de ces nombres n'avaient pas toujours connaissance de ces phénomènes et pour cette raison les données existantes quelquefois ne contiennent pas les points d'observations désirés. Cependant ces phénomènes ont un caractère tout à fait systématique et les écarts sont très supérieurs aux limites des erreurs expérimentales.

On peut être certain aussi qu'ils ne sont pas dus aux impuretés. Il est intéressant d'indiquer ici que le travail expérimental des laboratoires de Leyde sur les gaz élémentaires tels que l'argon, le

néon, l'hélium, l'hydrogène, l'azote, etc., donne des preuves qui confirment les résultats indiqués. La pureté des substances ne fait là aucun doute et quoique les données ne contiennent pas un nombre suffisant de points, la ligne brisée apparaît distinctement à la place du diamètre rectiligne. La courbure des deux branches de la courbe (*fig.* 4) sont telles que si l'on additionne les ordonnées, on obtient une ligne droite entre deux points angulaires. Par contre si l'on prend la différence, la courbure devient plus grande et on la voit beaucoup mieux. Ces écarts sont parfois particulièrement prononcés près du point critique. Comme il a été observé à Leyde dans le cas du CO^2, cas ensuite étudié de plus près par Cardoso (11) dans SO^2. Ces phénomènes étant d'un caractère tout à fait général il est clair que nous avons ici affaire *à des lois fondamentales caractéristiques de toute matière à l'état liquide*. Ces faits ne confirment pas l'hypothèse qu'il existe des liquides normaux et des liquides anormaux ou associés. La comparaison entre un liquide normal, acétate d'éthyle, et l'alcool propylique, liquide anormal contenant —OH montre qu'il n'y a entre eux aucune différence essentielle. Le seul fait qui pourrait être considéré dans ce dernier comme une particularité est la présence d'un coefficient élevé 18 dans un de ses changements. Au point de vue de cette théorie, le facteur d'association au voisinage du point de fusion peut être assez élevé, par exemple environ 10.000. Si l'on admet que le nombre de molécules simples dans 1 cc. de liquide est de l'ordre de 10^{21}, le nombre de molécules associées serait de 10^{17}. Il est intéressant d'indiquer ici que W. H. Bragg (12) est arrivé à la conclusion que l'unité cristallographique dans un cristal n'est pas la molécule mais un agrégat de molécules.

J'ai récemment publié une communication dans le *Phil. Mag.* dans laquelle j'ai donné un nombre expérimental pour la tension superficielle du sel gemme. Ce nombre a été obtenu en mesurant le champ de force et il ne dépend d'aucune théorie sur la structure de la matière, ni d'artifice tel qu'une brisure dans le cristal. Je trouvai ainsi 315 dynes par cm. ce qui diffère considérablement du nombre calculé par Max Born d'après l'hypothèse que les molécules de ce sel consistent en ions isolés situés à des distances respectives indiquées par les méthodes des rayons X.

Une telle différence peut être une autre preuve de la condensation de la matière dans l'état solide.

Il est évident que, lorsqu'un liquide dont les molécules sont à un large degré associées, est en équilibre avec le solide qu'il donne à son point de congélation, il doit y avoir une relation définie entre le nombre de molécules par unité de volumes dans le liquide et dans le solide.

On a vu précédemment que lorsque différentes phases, autre que la phase solide sont en équilibre les unes avec les autres on a les conditions suivantes qui sont satisfaites.

1° Elles ont la même tension de vapeur;

(11) E. Cardoso, *Arch. Sc. Phys. et Nat.*, Genève, 1912 (4), t. **34**, p. 127.
(12) *Nature* (3), t. **111**, p. 428.

2° Elles ont le même nombre de molécules par unité de volume. Ces deux dernières conditions découlent de la loi de différence et aussi d'autres considérations.

Quand un solide est en équilibre avec son liquide au point de fusion, l'une de ces deux conditions est satisfaite, à savoir : le liquide et le solide ont même tension de vapeur. Il est donc grandement probable qu'ils ont ic même nombre de molécules par unité de volume.

Il est aussi tout à fait probable que la loi de différence est vraie à la surface de séparation solide-liquide, mais les méthodes expérimentales ne sont pas suffisamment développées pour permettre maintenant une vérification.

Mais il paraît bien probable que le principe énoncé ci-dessous peut être formulé d'une façon tout à fait générale, à savoir :

Les phases différentes en équilibre l'une avec l'autre contiennent le même nombre de molécules par unité de volume.

N° 14. — Etude spectrographique de la cyanamide. Spectres d'absorption ultra-violets de la cyanamide, de la dipropylcyanamide et de la dipropylcarbodiimide; par A. FRANSSEN.

(13.11.1927.)

La question de la structure de la cyanamide a été l'objet d'un nombre considérable de travaux.

Les recherches, déjà anciennes, de Cannizaro et Cloez (1), Mulder (2), Nencki (3), Drechsel (4), Fileti et Schiff (5), ont apporté jadis à la connaissance du composé des contributions importantes, sans toutefois trancher par des arguments décisifs la question de savoir si la cyanamide répond à l'une ou l'autre des 2 formules possibles :

$$N{\equiv}C{-}NH^2 \quad \text{ou} \quad H{-}N{=}C{=}N{-}H$$

Si on ne connaît, en rapport avec ces deux possibilités, qu'un seul composé, la cyanamide, on connaît, par contre, 2 espèces de composés bisubstitués et notamment les dialcoylcyanamides ($R^2N{-}C{\equiv}N$) et les dialcoyl-carbodiimides ($R{-}N{=}C{=}N{-}R$).

Leur structure est depuis longtemps établie. La scission des dialcoylcyanamides avec formation des amines secondaires correspondantes (6), leur hydrolyse donnant des dialcoylurées dissymé-

(1) CANNIZARO et CLOEZ, *Ann.*, 1851, t. 78, p. 229.
(2) MULDER, *D ch. G.*, 1873, t. 6, p. 656.
(3) NENCKI, *D. ch. G.*, 1876, t. 9, p. 1009.
(4) DRECHSEL, *J. pr. Chem.* (2), 1875, t. 11, p. 350.
(5) FILETI et SCHIFF, *D. ch. G.*, 1877, t. 10, p. 425.
(6) CHANCEL, *C. R.*, 1893, t. 116, p. 329 et *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 9, p. 238. — THAUBE et ENGELHARDT, *D. ch. G.*, 1911, t. 44, p. 3149. — VLIET, *Am. Chem. Soc.*, 1924, t. 46, p. 1305.

triques (7), leur transformation par H^2S en dialcoylthiourées dissymétriques (8), enfin leur réaction avec le méthylate de sodium produisant des dérivés dialcoylés dissymétriques de la méthylisourée (9) sont autant de faits à l'appui de leur formule de structure.

La classe des carbodiimides disubstituées est moins bien représentée. La dipropylcarbodiimide fut isolée la première dans cette série. Sa structure repose sur son mode d'obtention à partir de la dipropylsulfourée symétrique et son hydrolyse conduisant à la dipropylurée symétrique (10).

Parmi les travaux les plus récents sur la cyanamide elle-même et en rapport avec sa structure, notons d'abord celui de Palazzo et Scelsi (11). Ces auteurs, en méthylant la cyanamide au moyen du diazométhane, obtiennent l'isotriméthylmélamine, qui ne peut dériver que de la polymérisation du composé monométhylé $NH{=}C{=}N{-}CH^3$. Diels et Golman (12) en employant comme agent de méthylation le sulfate de méthyle, trouvent le même produit et en même temps de la diméthylcyanamide $(CH^3)^2{-}N{-}C{\equiv}N$. Les mêmes auteurs, dans des essais d'acylation de la cyanamide au moyen d'éthers chlorocarboniques, obtiennent des éthers cyanamidodicarboniques $(N{\equiv}C{-}N(CO^2R)^2)$, nettement en rapport avec la structure $N{\equiv}C{-}NH^2$.

Pour A. Werner (13) les deux formes $N{\equiv}C.NH^2$ et $H{-}N{=}C{=}N{-}H$ existent en même temps et en équilibre dans un solvant pur et neutre. L'auteur base sur cette conception une interprétation de la polymérisation de la cyanamide en dicyandiamide; il trouve d'autre part une confirmation de sa conception dans l'étude de la réaction de la cyanamide avec HNO^2.

En 1917, É. Colson (14) a publié une étude réfractométrique de la cyanamide. De la détermination des indices de réfraction et de la comparaison des valeurs de la réfraction moléculaire de la cyanamide, de la dipropylcarbodiimide et de quelques dialcoylcyanamides, se dégage la conclusion que la cyanamide, à l'état statique, répond à la formule $N{\equiv}C.NH^2$.

Tout récemment, Auwers et Ernst (15) sont arrivés par la même voie à la même conclusion.

Comme complément à son étude réfractométrique de la cyanamide, M. le professeur Colson me suggéra de faire l'étude comparée des spectres d'absorption de la cyanamide, de la dipropylcyanamide et de la dipropylcarbodiimide. Il semblait, en effet, intéressant de vérifier si les conclusions, tirées de son travail, resteraient applicables à la structure de la cyanamide en solution dans un dissolvant organique neutre.

(7) Diels et Golmann, *D. ch. G.*, 1911, t. 44, p. 3158.
(8) Wallach, *D. ch. G.*, 1899, t. 32, p. 1872.
(9) Mc Kee, *Am. Chem. Soc.*, 1906, t. 36, p. 208.
(10) Chancel, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 9, p. 239.
(11) Palazzo et Scelsi, *Gazz. chim. Ital.*, (1), 1908, t. 38, p. 659.
(12) Diels et Golman, *D. ch. G.*, 1911, t. 44, p. 3158.
(13) A. Werner, *Chem. Soc.*, 1915, t. 107, p. 715.
(14) E. Colson, *Chem. Soc.*, 1917, t. 111, p. 554.
(15) Auwers et Ernst, *Zeit. physik. Chem.*, 1926, t. 122, p. 217.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — *Méthodes de travail adoptées.*

Les différents spectres ont été photographiés au moyen d'un spectrographe à optique en quartz de Hilger (Londres).

Nous avons utilisé, comme source lumineuse, l'étincelle éclatant entre des électrodes Fe-Cd. Sur le trajet des rayons émis par cette source et concentrés sur la fente du spectrographe au moyen d'une lentille en quartz, nous avons interposé les solutions à étudier au moyen de cuvettes constituées de deux tubes rodés l'un dans l'autre, fermés par des fenêtres de quartz et permettant de régler l'épaisseur de la couche liquide absorbante de 2 à 100 mm. Nous avons employé des plaques photographiques « Lumière » marque Σ. L'hexane, l'éther et l'alcool éthylique, utilisés comme dissolvants, ont été, au préalable, purifiés soigneusement d'après les méthodes de A. Castille et Victor Henri (16). Tout le travail spectrographique a été effectué d'après la méthode établie et exposée dans ses « Etudes de Photochimie » par Victor Henri (17).

Elle consiste à photographier, les uns sous les autres, une série de spectres de l'étincelle, en plaçant alternativement sur le trajet des rayons des épaisseurs égales de solution et de solvant pur, avec des temps d'exposition différents, mais connus (1 à 6 fois plus longs, p. ex., pour la solution que pour le dissolvant). On continue ainsi en augmentant progressivement l'épaisseur des couches liquides absorbantes.

Sur la plaque ainsi obtenue, s'effectue alors la recherche des raies présentant le même noircissement dans le spectre obtenu à travers la solution et le spectre toujours adjacent obtenu à travers la même épaisseur de solvant pur.

Pour la longueur d'onde correspondant aux points ainsi repérés, la valeur du coefficient d'absorption moléculaire ε est calculée en partant de la relation :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$$

dans laquelle I_0 est l'intensité du rayon incident, l'intensité du rayon après passage à travers le liquide absorbant, ε le coefficient d'absorption moléculaire, C la concentration de la solution en môles par litre et d l'épaisseur en cm. de la couche liquide absorbante.

La relation ci-dessus donne :

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \cdot \frac{I_0}{I}$$

D'autre part la loi du noircissement de Schwarzschild nous donne :

$$\frac{I_0}{I} = \left(\frac{t}{t_0}\right)^n$$

(16) CASTILLE et V. HENRI, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1924, t. 6, p. 299.
(17) Victor HENRI, Etudes de photochimie, Gauthier-Villars, Paris, 1919.

Dans l'expression précédente, qui nous donne la valeur de ε pour la longueur d'onde correspondant aux points d'égal noircissement, $\frac{I_0}{I}$ peut donc être remplacé par $\left(\frac{t}{t_0}\right)^n$, t_0 et t étant les temps d'exposition adoptés respectivement pour photographier, sous la même épaisseur, le spectre témoin du solvant (correspondant à I_0) et celui de la solution (correspondant à I) et n une constante dépendant des plaques photographiques et trouvée par Victor Henri égale à 0,9 pour les plaques employées. On obtient donc finalement :

$$\varepsilon = \frac{0.9}{c \, . \, d} \log . \frac{t}{t_0}$$

Les concentrations des solutions examinées ont varié généralement entre n et $n/1000$.

Enfin sur les diagrammes, nous avons porté en ordonnées les logarithmes des coefficients d'absorption moléculaires ε, et en abscisses les fréquences ν, égales au quotient de la vitesse de la lumière en Cm-sec. par la longueur d'onde λ en cm.

B. — *Spectre d'absorption de la dipropylcyanamide.*

La dipropylcyanamide a été préparée en faisant réagir le brome en solution dans la ligroïne sur une solution aqueuse de dipropylamine additionnée de cyanure de potassium (18) :

$$2NH(C^3H^7)^2 + KCN + 2Br =$$
$$N \equiv C-N(C^3H^7)^2 + NH(C^3H^7)^2.HBr + KBr$$

La purification du produit a été effectuée par distillation fractionnée dans le vide. Le produit a été ainsi finalement obtenu sous forme d'un liquide incolore à odeur aromatique forte avec un P. E. de 97° sous 15 mm. Hg.

Notons ici quelqnes températures d'ébullition indiquées dans la littérature : 95° sous 11 mm. d'après Mc Kee (19), 107° sous 21 mm. d'après Chancel (20), 101° sous 18 mm. d'après Berg (21), 88-90° sous 10 mm. d'après Wallach (22).

Nous avons photographié le spectre en solution hexanique et en solution éthérée.

La fig. I reproduit la courbe d'absorption en solution hexanique ; le tableau I ci-dessous donne les valeurs du coefficient d'absorption moléculaire pour les différentes longueurs d'onde.

(18) Mc Kee, *Am. Chem. Soc.*, 1906, t. **36**, p. 208.
(19) Mc Kee, *loc. cit.*
(20) *Bull. Soc. Chim*, (3), t. **9**, p. 238.
(21) *C. R.*, 1893, t **116**, p. 327.
(22) *D. ch. G.*, 1899, t. **32**, p. 1872.

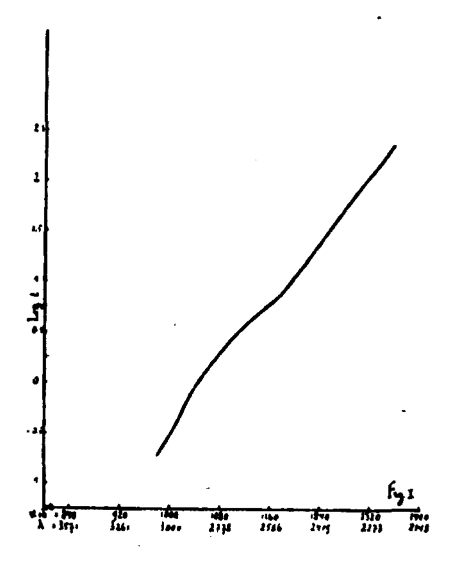


TABLEAU I (solution hexanique)

λ	ν	ε	λ	ν	ε
3048	981	0.19	2500	1200	10.84
3020	993	0.24	2473	1214	14.00
2980	1007	0.32	2444	1227	18.06
2953	1016	0.42	2430	1234	23.34
2926	1025	0.54	2395	1252	27.09
2888	1039	0.86	2382	1259	35.02
2868	1046	0.97	2360	1272	46.68
2813	1066	1.40	2338	1283	54.18
2793	1074	1.75	2317	1295	70.03
2743	1093	2.33	2278	1317	108.37
2684	1118	3.50	2255	1330	135.40
2639	1137	4.67	2226	1348	180.60
2613	1148	5.42	2208	1359	233.40
2555	1174	7.00	»	»	»

La fig. II et le tableau II se rapportent à l'absorption en solution éthérée.

Dans la région du spectre explorée, l'absorption ne présente aucune caractéristique spéciale. Les courbes obtenues avec l'un et l'autre dissolvant sont sensiblement identiques; si la courbe donnée par la solution éthérée était décalée vers le spectre visible de

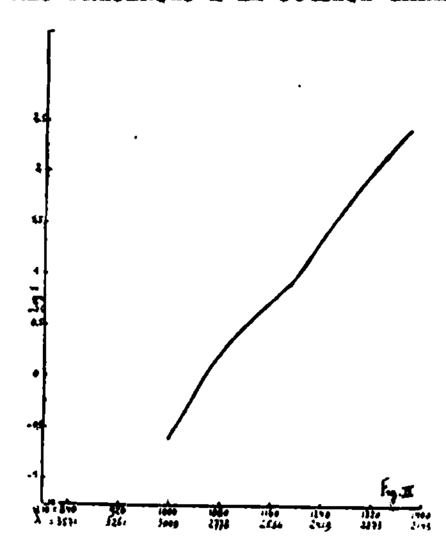


TABLEAU II (solution éthérée).

λ	ν	ε	λ	ν	ε
2993	1002	0.25	2573	1166	6.25
2972	1009	0.31	2542	1180	7.00
2940	1021	0.12	2472	1213	10.81
2912	1030	0.54	2458	1220	14.00
2894	1036	0.65	2400	1250	27.09
2868	1046	0.86	2372	1265	36.10
2851	1052	0.97	2346	1278	45.20
2832	1059	1.08	2312	1297	67.70
2796	1073	1.40	2288	1311	87.50
2776	1081	1.75	2264	1325	108.40
2727	1100	2.33	2235	1342	140.10
2695	1113	2.71	2212	1356	214.70
2655	1130	3.61	2170	1382	270.90
2599	1154	4.81	»	»	»

quelques unités Angström seulement, elle coïnciderait à peu près avec l'autre sur un même diagramme. L'absorption augmente à peu près régulièrement jusqu'à l'ultra-violet extrême et il n'apparait aucune bande d'absorption.

C. — *Spectre d'absorption de la dipropylcarbodiimide.*

Pour la préparation de la dipropylcarbodiimide, nous avons utilisé la méthode de Chancel (23) qui consiste à désulfurer, en milieu

(23) CHANCEL, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 9, p. 239.

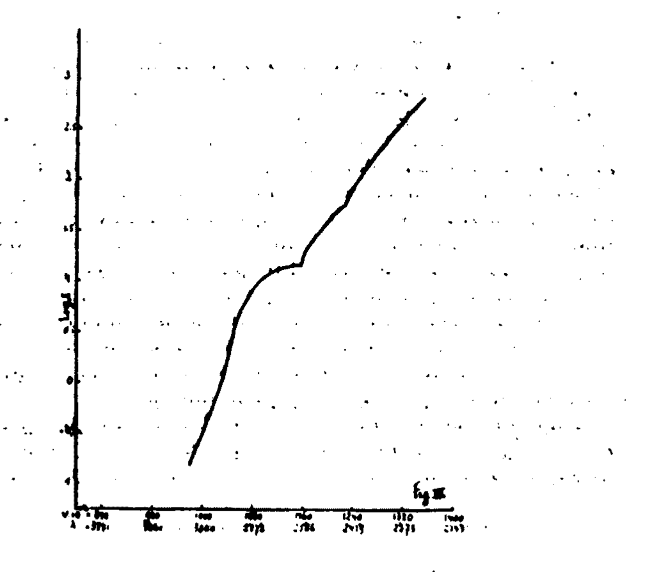
benzénique, la dipropylsulfourée symétrique au moyen d'oxyde mercurique séché à basse température :

$$(C^3H^7)NH-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH(C^3H^7) + HgO = C^3H^7-N{=}C{=}N-C^3H^7 + HgS + H^2O$$

Dans un premier essai et à cause de la spectrographie, nous avions tenté de remplacer le benzène, servant de dissolvant, par de l'éther. Ce mode opératoire n'a pas conduit au résultat désiré. La désulfuration s'opère très difficilement et la distillation fractionnée du produit de la réaction, d'ailleurs inachevée, semble indiquer qu'on obtient plutôt la dipropylurée symétrique que la carbodiimide. Chancel signale d'ailleurs la facilité avec laquelle la dipropylcarbodiimide s'hydrate pour donner la dipropylurée symétrique. Cette hydratation par l'eau même qui doit s'éliminer lors de la désulfuration, s'opère probablement beaucoup plus facilement en milieu éthéré qu'en milieu benzénique.

Nous avons donc travaillé avec le benzène, soigneusement purifié au préalable. Le produit de la réaction a été soumis d'abord à la distillation fractionnée sous la pression ordinaire. La dipropylcarbodiimide recueillie vers 171° a été ensuite repurifiée par plusieurs distillations dans le vide et nous l'avons finalement obtenue sous forme d'un liquide incolore à odeur aromatique agréable et ayant comme température d'ébullition 76° sous 28 mm. Hg. Chancel signale pour le produit les points d'ébullition suivants : 171° sous 765 mm. et 80° sous 28 mm. Hg.

Nous avons tracé sur la fig. III la courbe d'absorption de la dipropylcarbodiimide en solution éthérée.



Le tableau III donne les valeurs de λ, ν et ε pour les différents points de la courbe.

TABLEAU III.

λ	ν	ε	λ	ν	ε
3057	981	0.15	2692	1114	12.69
3020	993	0.23	2599 max.	1154 max.	14.73 max.
3011	996	0.29	2582	1162	19.05
2980	1007	0.37	2533	1184	30.20
2949	1017	0.49	2512	1194	38.07
2944	1019	0.63	2484	1208	49.25
2920	1028	0.95	2444	1227	57.16
2903	1034	1.27	2458	1220	59.10
2881	1041	1.90	2434	1232	73.88
2860	1049	2.95	2413	1244	98.50
2848	1053	3.81	2375	1263	147.75
2840	1056	4.76	2332	1286	228.60
2807	1069	6.35	2307	1300	295.50
2783	1077	7.36	2240	1340	571.60
2759	1087	9.52	2214	1355	738.80

La courbe d'absorption de la dipropylcarbodiimide est nettement différente de celle de la dipropylcyanamide. Le coefficient d'absorption moléculaire augmente beaucoup plus rapidement de valeur pour les valeurs successives de la fréquence. De plus, la dipropylcarbodiimide présente dans l'ultra-violet moyen une bande d'absorption très nette.

Le maximum de cette bande se trouve vers $\lambda = 2599$ et $\nu = 1154.10^{12}$ avec un coefficient d'absorption moléculaire de 14,73.

Pour ce qui concerne l'intensité de l'absorption de la dipropylcarbodiimide par rapport à celle de la dipropylcyanamide, le petit tableau suivant donne la comparaison entre quelques valeurs de ε pour des valeurs sensiblement égales de ν (Voir tableau p. 185).

Nous devons signaler, à cet endroit, que G. C. Lardy a décrit le spectre d'absorption de la diéthylcarbodiimide en solution hexanique (24). La courbe, qu'il a obtenue, présente les mêmes caractéristiques que celles que nous obtenons par la dipropylcarbodiimide. Elle comporte également dans l'ultra-violet moyen, une bande d'absorption assez prononcée dont le maximum se trouve vers $\nu = 1130.10^{12}$ avec un coefficient d'absorption moléculaire de 27,1.

L'auteur a préparé la diéthylcarbodiimide par réaction de l'isosulfocyanate d'éthyle sur l'éthylphosphimine.

L'analogie très grande entre la courbe et celle que nous obtenons pour la dipropylcarbodiimide, préparée par une voie tout à fait différente, confirme bien l'identité de structure des 2 composés.

(24) G. C. LARDY, *J. chim. phys.*, 1924, t. 21, p 354.

Dipropylcarbodiimide (solution éthérée)		Dipropylcyanamide (solution éthérée)		Rapport des valeurs de ε
ν	ε	ν	ε	
1007	0.87	1009	0.31	1.02
1034	1.27	1036	0.65	1.95
1053	3.81	1052	0.97	3.93
1077	7.36	1073	1.40	5.25
1154	14.73	1154	4.84	3.04
1181	30.20	1180	7.00	4.31
1220	59.10	1220	14.00	4.22
1263	147.75	1265	36.10	4.09
1340	571.60	1342	140.10	4.08
1355	738.80	1356	214.70	3.44

Notons toutefois que la bande d'absorption que donne la courbe de la diéthylcarbodiimide est pins intense que celle que nous trouvons dans la courbe de la dipropylcarbodiimide, son homologue supérieur. Ce fait doit être en relation avec la labilité plus grande que doit avoir l'homologue inférieur, conformément à la loi de la labilité chimique et de l'intensité des bandes d'absorption, énoncée par Victor Henri *(loc. cit.)*.

D. — *Spectre d'absorption de la cyanamide.*

La cyanamide a été préparée par désulfuration de la thiourée au moyen de l'oxyde mercurique.

Plusieurs auteurs se sont occupés de cette méthode (25). Nous nous sommes conformés spécialement au mode opératoire de Winterstein et Küng *(loc. cit.)*.

Le produit a été purifié par dissolution dans l'éther absolu en vue d'éliminer la dicyandiamide $N{\equiv}C.NH.C(=NH).NH^2$ formée par polymérisation. Après évaporation de l'éther dans le vide, nous avons ainsi obtenu la cyanamide sous forme de cristaux incolores ayant comme P. F. *43°*. Nous avons repris le mode de purification ci-dessus immédiatement avant la préparation de chacune des différentes solutions destinées à la spectrographie.

La cyanamide, en effet, ne reste pas longtemps exempte de minimes quantités de polymère. Après avoir évaporé une solution limpide de cyanamide dans l'éther absolu et après avoir maintenu

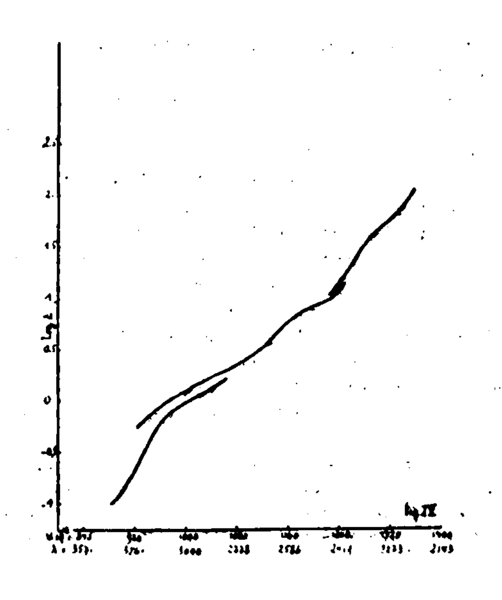
(25) Baumann, *D. ch. G.*, 1873, t. 6, p. 1371. — Volhard, *J. pr. Chem.* (2), 1874, t. 9, p. 25. — Drechsel, *J. pr. Chem.* (2), 1875, t. 11, p. 298. — Prätorius-Seidler, *J. pr. Chem.* (2), t. 21, p. 129. — Traube, *D. ch. G.*, 1885, t. 18, p. 461. — Winterstein et Küng, *Zeit. f. physiol. Chem.*, 1909, t. 59, p. 141.

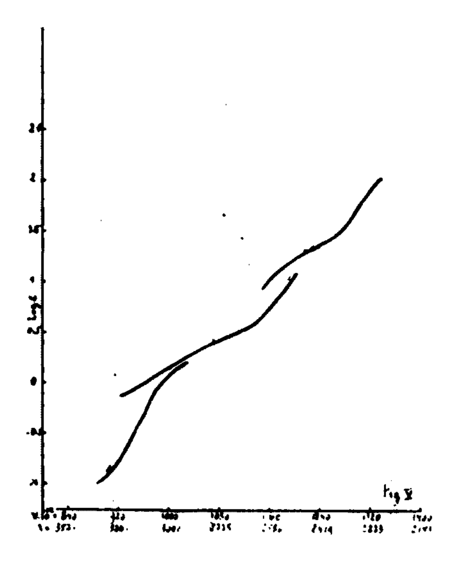
le résidu de l'évaporation au vide pendant quelques heures pour chasser les dernières traces de dissolvant, noua avous constaté. à plusieurs reprises, en voulant reprendre le produit par l'éther, qu'il ne s'y dissolvait plus complètement. Après quelques heures, de petites quantités de dicyandiamide s'étaient donc déjà formées (0,2 à 0,4 0/0 dans les cas examinés, pour une quantité totale de 2 gr. environ). La polymérisation ne s'effectue qu'après élimination du dissolvant; les solutions éthérées diluées de oyanamide ayant servi à la apectrographie ont pu, en effet, être conservées pendant plusieurs semaines sans laisser apparaître la moindre trace de dicyandiamide.

D'autre part, quelques essais comparatifs que nous avoua effectués, semblent montrer que si la cyanamide se polymérise par simple conservation, la vitesse de cette transformation varie avec la nature même du verre avec lequel le produit est en contact. Quoi qu'il en soit, en employant des petits ballons en verre d'Iéna, nous avons pu évaporer dans le vide des solutions éthérées de cyanamide et maintenir le produit dans le vide jusqu'à constance de poids sans production appréciable de dicyandiamide.

Nous avons photographié le spectre en solution éthérée et en solution alcoolique, aussi rapidement que possible après la préparation des solutions.

Sur la figure IV, noua avons tracé la courbe obtenue avee la solution éthérée de cyanamide. La figure V reproduit la courbe que donne la solution alcoolique. Las courbes manquent l'une et l'autre de continuité; pour la même valeur de la fréquence, il y a défaut de concordance entre les valeurs du coefficient d'absorption moléculaire mesurées au moyen de solutions de concentrations différentes.





Dans les tableaux IV et V, se rapportant aux diagrammes, nous donnons les valeurs des coefficients d'absorption moléculaires pour les points de chacun des fragments de la courbe c. à d. les valeurs obtenues avec les diverses concentrations examinées.

Les courbes obtenues avec les solutions éthérées et alcooliques montrent, quant à leur forme et leur intensité, une très grande analogie. La cyanamide doit exister sous une forme sensiblement identique dans les deux solvants. La comparaison de quelques valeurs de ε, comparaison qui est faite à la suite du tableau V, fera encore mieux ressortir l'analogie.

Seules les valeurs obtenues avec la solution alcoolique la plus diluée sont un peu supérieures aux valeurs que donne la solution éthérée la plus diluée. En faisant ce rapprochement, nous devons cependant remarquer que les solutions alcooliques et éthérées examinées n'étaient pas tout à fait de la même concentration.

Nous devons noter, en second lieu, en rapport avec les discontinuités qui apparaissent dans les courbes par suite de la variation de ε avec la concentration, que, d'une façon générale, aussi bien en solution alcoolique qu'en solution éthérée, les valeurs de ε pour une même valeur de ν augmentent chaque fois avec la dilution. La superposition régulière des fragments de la courbe sur chaque diagramme le montre suffisamment.

Si, maintenant, nous comparons les courbes d'absorption de la cyanamide et de la dipropylcyanamide, nous sommes amenés à conclure que la forme de la courbe et l'intensité de l'absorption qu'elle présente, permettent difficilement de considérer la cyanamide en solution comme simple homologue inférieur de la dipropylcyanamide.

La comparaison des courbes est d'ailleurs malaisée à cause des

TABLEAU IV (solution éthérée).

	λ	ν	ε
Solution 1. Concentration : 0.8855 N.	3392	884	0.10
	3286	913	0.17
	3250	923	0.22
	3197	938	0.32
	3167	947	0.42
	3133	958	0.56
	3092	970	0.65
	3080	974	0.84
	2873	1044	1.80
	2818	1064	1.68
Solution 2. Concentration : 0.1002 N.	3250	923	0.54
	3183	958	0.86
	3067	978	1.08
	2965	1012	1.10
	2837	1057	1.80
	2783	1075	2.33
	2704	1109	2.70
	2655	1130	3.61
	2625	1143	4.66
	2585	1161	5.41
	2563	1170	6.99
	2424	1238	10.82
	2402	1248	13.98
Solution 3. Concentration : 0.01 N.	2444	1227	10.82
	2418	1241	13.98
	2388	1256	18.03
	2372	1265	23.30
	2338	1283	34.95
	2308	1300	46.60
	2283	1314	54.08
	2248	1335	69.90
	2212	1356	104.20

Tableau V (solution alcoolique).

	λ	ν	ε
Solution 1.	3392	884	0.10
Concentration :	3261	920	0.16
0.8524 N.	3193	940	0.32
	3133	958	0.42
	3092	970	0.64
	3071	977	0.82
	2980	1007	1.27
	2912	1030	1.64
Solution 2.	3250	923	0.75
Concentration :	3116	963	0.95
0.1142 N.	3047	984	1.23
	2926	1025	1.58
	2868	1046	2.04
	2807	1069	2.37
	2720	1103	3.07
	2675	1121	3.16
	2625	1143	4.09
	2599	1154	4.75
	2573	1166	6.13
	2512	1194	9.49
	2493	1203	12.27
Solution 3.	2613	1148	8.60
Concentration :	2533	1184	13.62
0.0158 N.	2493	1203	17.19
	2424	1238	22.92
	2360	1272	29.63
	2317	1295	49.12
	2292	1309	63.48
	2272	1320	85.95
	2234	1343	111.10

	Solutions éthérées		Solutions alcooliques	
Solution 1.....	ν = 884 970	ε = 0.10 0.65	ν = 884 970	ε = 0.10 0.64
Solution 2.....	1075 1161	2.33 5.41	1069 1166	2.37 6.13
Solution 3.....	1241 1314	13.98 54.08	1238 1320	22.92 85.95

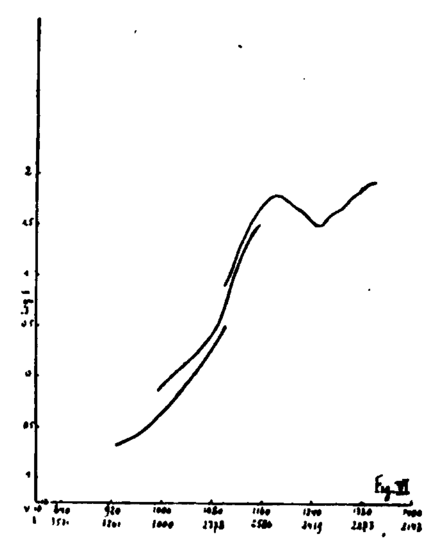
discontinuités que présente la courbe de la cyanamide. Ces manques de concordance, qui altèrent le spectre, sont l'indice certain de changements de structure avec la concentration des solutions.

Notons d'abord qu'ils ne peuvent s'interpréter par la polymérisation progressive du produit, étant donné que nous avons pu conserver pendant plusieurs semaines les solutions éthérées de cyanamide, utilisées pour la spectrographia, sans qu'il y eut apparition du moindre précipité de dicyandiamide. Pour ce qui concerne les solutions alcooliques, la ressemblance de leur spectre avec celui des solutions éthérées nous paraît suffisante pour donner lieu aux mêmes conclusions. Nous ne pouvons avoir l'interprétation des manques de concordance des valeurs de ε mesurées avec des solutions de concentration différente, qu'en admettant, pour la cyanamide en solution, un équilibre entre les deux formes : $N\equiv C\text{-}NH^2$ et $HN=C=NH$, équilibre variable avec la concentration, la proportion de la forme carbodiimide augmentant avec la dilution.

Cette manière de voir est encore confirmée par l'étude du spectre, dont la courbe est reproduite sur la figure VI. Ce spectre tout à fait inattendu a été obtenu dans les conditions que voici :

Un échantillon de cyanamide a été dissous dans de l'eau pure. La solution a été ensuite évaporée dans le vide, à la température ordinaire. Introduit finalement dans un exsiccateur contenant de l'anhydride phosphorique, le produit a pu être recueilli après quelques jours sous forme d'un résidu cristallin incolore et tout à fait exempt d'eau. Une notable quantité de dicyandiamide s'était formée par polymérisation. Nous avons éliminé le polymère par dissolution du produit dans l'éther absolu. Après évaporation de l'éther, dans les conditions déjà indiquées précédemment, nous avons obtenu finalement la cyanamide avec un P. F. n'accusant aucune altération. D'ailleurs la seule altération possible, après élimination du polymère, ne pouvait être due qu'à la présence d'une minime quantité d'urée, formée par hydratation de la cyanamide, lors de l'évaporation de la solution aqueuse. Or, des expériences récentes prouvent que la quantité d'urée qui pourrait ainsi se former est très minime (26). D'autre part, la présence d'un peu d'urée, dont

(26) SCHMIDT, *Arch. d. Pharm.*, 1917, t. 255, p. 338 et 351.



l'absorption est extraordinairement faible (27), ne pourrait faire apparaître dans le spectre les caractéristiques que nous allons relever.

Le produit ainsi traité a été examiné au spectrographe en solution éthérée.

Le tableau VI, correspondant à la figure VI, donne les valeurs de λ, ν et ε pour les différents points de la courbe obtenue.

La courbe présente encore, comme les deux courbes précédentes, des discontinuités, qui révèlent des changements de structure avec la concentration, mais l'allure générale de la courbe est très différente de ce que nous avons vu précédemment. La forme carbodiimide doit être maintenant nettement prédominante, car la courbe présente par son allure générale et surtout par la bande d'absorption très prononcée qui se dessine dans l'ultraviolet moyen une ressemblance très grande avec celle de la dipropylcarbodiimide.

La bande d'absorption a son maximum vers $\nu = 1180.10^{12}$ avec un coefficient d'absorption moléculaire de 62. Pour la dipropylcarbodiimide en solution éthérée, nous avons trouvé le maximum de la bande vers $\nu = 1154.10^{12}$, ε max. étant égal à 14.73.

La bande obtenue pour la cyanamide est donc décalée vers l'ultraviolet extrême, la différence de fréquence entre les sommets des deux bandes étant $\Delta\nu = 26.10^{12}$ environ. Quant à l'intensité de la bande, nous trouvons que la valeur de ε max. est environ 4 fois plus grande pour la bande de la cyanamide que pour celle de la dipropylcarbodiimide et environ 2 fois plus grande que la valeur de ε max. donnée par G. C. Lardy *(loc. cit.)* pour la diéthylcarbodiimide. Cette relation n'a rien de surprenant si nous tenons compte de la grande labilité de la cyanamide ; elle s'accorde, au contraire,

(27) V. Henri, Etudes de Photochimie, p. 202.

TABLEAU VI.

	λ	ν	ε
Solution 1. Concentration : 0.529 N.	3239	926	0.20
	3124	960	0.26
	3037	988	0.34
	3000	1000	0.44
	2912	1030	0.68
	2852	1052	1.02
	2813	1066	1.32
	2764	1085	2.05
	2739	1095	2.65
Solution 2. Concentration : 0.0809 N.	3020	993	0.67
	2945	1019	1.06
	2895	1036	1.34
	2837	1057	1.67
	2783	1075	2.23
	2748	1091	3.35
	2719	1103	5.77
	2698	1112	8.66
	2664	1126	17.31
	2597	1155	33.49
Solution 3. Concentration : 0.0113 N.	2727	1100	7.60
	2704	1109	9.59
	2679	1120	15.49
	2645	1134	23.98
	2610	1149	41.32
	2585	1161	47.96
	2557	1173	61.98
	max. 2493	max. 1204	max. 47.95
	2434	1232	41.32
	min. 2395	min. 1252	min. 31.97
	2360	1272	41.32
	2327	1289	47.05
	2309	1299	61.98
	2234	1343	95.90

parfaitement, avec la loi de la labilité chimique et de l'intensité des bandes d'absorption de Victor Henri *(loc. cit.)*.

L'obtention d'un spectre présentant à côté des discordances relevées déjà précédemment, toutes les caractéristiques de la forme -N=C=N- confirme l'hypothèse que nous avons émise. Nous pouvons considérer les deux premiers spectres de la cyanamide (fig. IV et V) comme des spectres de la forme $N{\equiv}C\text{-}NH^2$ altérés par la présence d'une certaine proportion de la forme H-N=C=N-H, qui augmente avec la dilution des solutions. Le dernier spectre est celui d'une cyanamide, dans laquelle la forme H-N=C=N-H est nettement prépondérante.

Le fait d'avoir obtenu, en dernier lieu, pour la cyanamide, un spectre si différent des deux précédents, soulève une double question. Nous pouvons, en effet, nous demander si le traitement spécial que nous avons fait subir au produit est la cause de la modification du spectre. D'autre part, ayant eu, par crainte d'altération du produit, le souci constant d'examiner les différentes solutions aussi rapidement que possible après leur préparation, nous pouvons nous demander si le temps, nécessairement un peu variable, qui s'est écoulé entre la préparation des solutions et la spectrographie, a été, dans chaque cas, suffisant pour permettre à l'équilibre de s'établir à sa valeur définitive.

Quelle que soit la réponse à cette double question, elle ne peut modifier les conclusions qui suivent.

Conclusions.

Si, comme il ressort de l'étude réfractométrique (28), la cyanamide pure répond à la formule $N{\equiv}C\text{-}NH^2$, cette structure ne peut être attribuée à la cyanamide en solution.

L'étude des spectres d'absorption nous conduit à admettre qu'en solution dans les dissolvants organiques neutres, que nous avons utilisés, les formes $N{\equiv}C\text{-}NH^2$ et H-N=C=NH apparaissent l'une et l'autre.

La loi de Beer ne s'applique pas à la cyanamide, ni en solution éthérée, ni en solution alcoolique; les discontinuités des courbes, qui nous révèlent ce fait, ne s'expliquent que par la coexistence des deux formes en un équilibre variable avec la concentration des solutions, la proportion de la forme H-N=C=N-H augmentant avec la dilution.

En terminant, nous devons exprimer notre profonde gratitude à M. le Professeur Colson. C'est à son instigation et sous sa direction que ce travail a été effectué.

Qu'il nous soit enfin permis d'apporter l'hommage de notre vive reconnaissance à M. le Professeur Victor Henri, pour la bienveillance avec laquelle il a voulu, il y a quelque temps déjà, nous accueillir à l'Institut de Chimie physique de l'Université de Zurich, pour nous initier aux méthodes dont il est l'auteur.

(Université de Liége, Octobre 1927.)

(28) E. Colson, *loc. cit.*

N° 15. — Étude des systèmes : nitrate d'uranyle, nitrate alcalin, eau, à 25° ; par A. COLANI.

(14.12.1927.)

L'existence des nitrates doubles d'uranyle et des métaux alcalins a été signalée par Mendelejeff (1); elle a fait depuis l'objet des recherches de Rimbach (2), de Meyer et Wendel (3) et de Bürger (4). Ces auteurs ont, en général, préparé ces nitrates doubles (nitrate double d'uranyle et de potassium, ou d'ammonium, de rubidium, de cœsium, de thallium) par cristallisation de la dissolution, soit du diuranate correspondant dans l'acide nitrique, soit d'un mélange équimoléculaire des deux nitrates simples dans l'eau ou dans l'acide nitrique. Il faut opérer en présence d'un excès d'acide nitrique, ces sels doubles étant décomposés par l'eau à froid; ou bien faire cristalliser ces sels dans l'eau au-dessus de 80°, ces corps étant stables dans l'eau au-dessus de cette température. Ils cristallisent anhydres et répondent à la formule $R^1UO^2(NO^3)^3$. Actuellement on les considère parfois comme des uranyles-nitrates complexes. On n'a pu obtenir de sels doubles avec le sodium ou avec le lithium.

Enfin Nichols et Howls, dans un travail dont la partie chimique

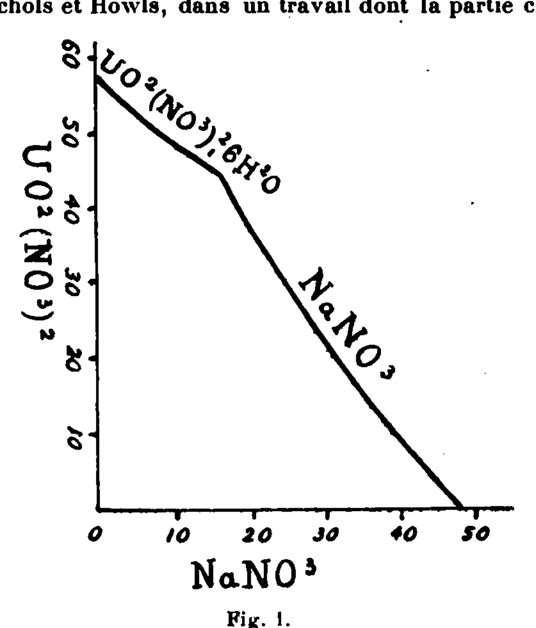


Fig. 1.

(1) Mendelejeff, *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1873, t. 168, p. 61.
(2) Rimbach, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 471-477.
(3) Meyer et Wendel, *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 4055-4058.
(4) Bürger, *Inaug. Dissert.*, Bonn, 1904, p. 34-44.

a passé presque totalement inaperçue, ont donné de nombreuses indications sur les nitrates doubles de potassium et d'ammonium (5). Ils ont en outre préparé, en liqueur nitrique, en opérant en présence d'un excès de nitrate alcalin, les sels doubles $K^2UO^2(NO^3)^4$ et $(NH^4)^2UO^2(NO^3)^4, 2H^2O$.

J'ai repris la question en examinant les équilibres pouvant se former dans l'eau à 25° entre le nitrate d'uranyle et un nitrate alcalin.

Système : nitrate d'uranyle, nitrate de sodium, eau, à 25°. — On n'observe que deux phases solides : $UO^2(NO^3)^2, 6H^2O$ et $NaNO^3$. La branche de courbe (*fig.* 1) correspondant à la phase solide nitrate d'uranyle est sensiblement une droite ; celle correspondant à la phase solide nitrate de sodium est légèrement convexe vers l'origine. Le tableau suivant, où (comme pour les autres tableaux) tous les nombres sont exprimés en grammes pour 100 grammes de solution, résume mes déterminations :

$UO^2(NO^3)^2$	$NaNO^3$	Phase solide
56,08	0	$UO^2(NO^3)^2, 6H^2O$
53,06	3,45	
51,59	6,06	
48,62	9,43	
45,37	14,39	
44,20	16,20	
40,76	17,58	$NaNO^3$
34,85	22,26	
20,83	31,71	
9,12	40,06	
0	47,78	

Il résulte de ceci qu'il est impossible d'obtenir à froid, en liqueur aqueuse, un nitrate double d'uranyle et de sodium.

Système : nitrate d'urdnyle, nitrate de potassium, eau, à 25°. — On n'observe ici aussi que deux phases solides : $UO^2(NO^3)^2, 6H^2O$ et KNO^3. Les deux branches de courbes correspondantes (*fig.* 2) sont toutes deux convexes vers l'origine, la première très faiblement, la seconde fortement. Mes déterminations sont résumées dans le tableau suivant (p. 196).

L'étude de ce système montre que le nitrate double d'uranyle et de potassium ne peut être préparé à froid en solution aqueuse. Ceci semble peu compatible avec l'indication suivante de Rimbach : d'après cet auteur, on peut obtenir ce nitrate double en introduisant les nitrates simples solides, pris dans le rapport molécu-

(5) Nichols et Howes. Fluorescence of the uranyl salts. *Carnegie Institution of Washington. Publication* n° 298, 1919, p. 211-216.

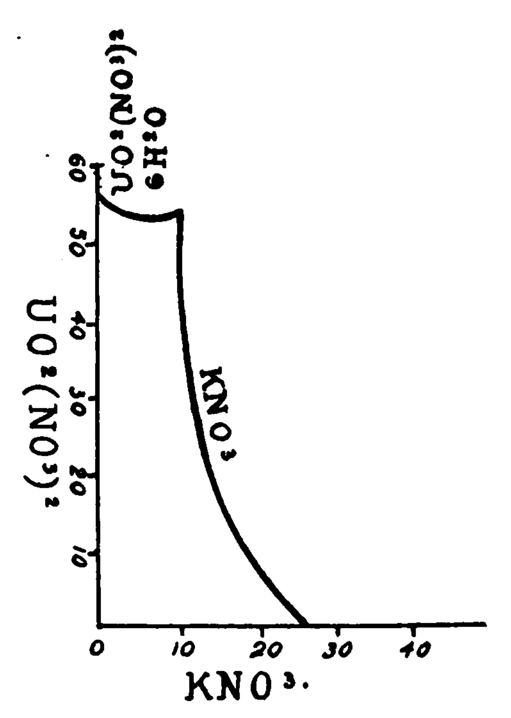


Fig. 2.

$UO^2(NO^3)^2$	KNO^3	Phase solide
56,08	0	$UO^2(NO^3)^2,6H^2O$
54,68	3,36	
54,21	5,30	
53,90	9,51	
53,88	10,40	KNO^3
48,65	10,36	
40,60	11,11	
25,80	12,74	
9,71	19,94	
6,46	21,23	
3,16	23,15	
0	27,44	

laire 1 : 1, dans une solution saturée par les produits de décomposition par l'eau de ce nitrate double. Son élève Bürger précise qu'à

25° cette solution aqueuse saturée doit contenir :

$$UO^2(NO^3)^2 = 54 \text{ gr.}, \quad KNO^3 = 10^{gr},4, \quad H^2O = 35 \text{ gr.}$$

C'est très sensiblement la composition de la liqueur que j'ai trouvée au point de transformation. Dans une telle solution, le nitrate d'uranyle et celui de potassium introduits à l'état solide ne se dissolvent pas, la liqueur étant saturée pour chacun des deux constituants indépendants. Les cristaux que j'ai obtenus ainsi dans la phase solide, en opérant comme l'indiquent Rimbach et Bürger, n'étaient pas homogènes.

Système : nitrate d'uranyle, nitrate d'ammonium, eau, à 25°. — On observe ici trois phases solides : $UO^2(NO^3)^2, 6H^2O$, — $UO^2(NH^4)^2$

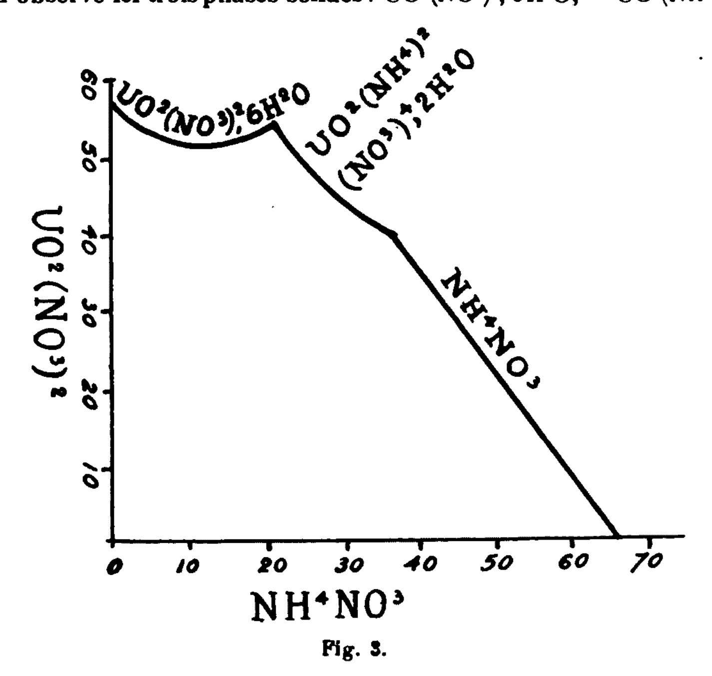


Fig. 3.

$(NO^3)^4$, $2H^2O$ et NH^4NO^3. Le tableau suivant (p. 198) résume mes déterminations.

Pour le point de transformation de coordonnées : $UO^2(NO^3)^2 = 40,23$ et $NH^4NO^3 = 35,19$, il y a séparation des deux phases solides. La liqueur étant très dense, le nitrate d'ammoniaque surnage le liquide, alors que le sel double reste au fond.

J'ai fait, par concentration dans le vide au-dessus de SO^4H^2, cristalliser à froid dans l'acide nitrique (D = 1,33) un mélange équimoléculaire de nitrate d'uranyle et de nitrate d'ammonium ; j'ai vérifié qu'il se forme bien ainsi du nitrate double $UO^2.NH^4.(NO^3)^3$; j'ai vérifié aussi, par cristallisation fractionnée, que plusieurs fractions successives présentent la même composition, ce qui tend à

$UO^2(NO^3)^2$	NH^4NO^3	Phase solide
56,08	0	$UO^2(NO^3)^2, 6H^2O$
54,53	2,50	
53,23	6,36	
51,79	10,38	
53,06	17,24	
54,35	20,99	
52,00	22,13	$UO^2(NH^4)^2(NO^3)^4, 2H^2O$
49,33	24,92	
46,31	28,64	
40,81	34,69	
40,23	35,19	NH^4NO^3
30,54	43,26	
23,12	48,21	
18,10	51,84	
6.90	60,84	
0	65,72	

prouver que l'on a bien affaire à une combinaison et non à un mélange. Ce corps est décomposable par l'eau à froid, comme l'indiquent Rimbach et Bürger; la décomposition peut être totale, comme je m'en suis assuré. La phase solide est alors constituée par du nitrate d'uranyle à $6H^2O$; ce corps peut être souillé d'une trace du nitrate d'ammonium, qui a passé totalement en solution avec du nitrate d'uranyle, et dont il est difficile de le séparer par essorage. C'est ce qui a fait admettre par ces auteurs que le produit solide provenant de la décomposition par l'eau de $UO^2NH^4(NO^3)^3$ était un mélange de $UO^2(NO^3)^2$, $6H^2O$ et de $UO^2NH^4(NO^3)^3$. La composition de la liqueur en équilibre avec ce mélange à 21°,9 est, d'après Bürger, pour 100 gr. de solution :

$$UO^2(NO^3)^2 = 53^{gr},02, \quad - \quad NH^4NO^3 = 15^{gr},72.$$

Cette composition donne très sensiblement un point de la branche de courbe, établie par moi, correspondant à la phase solide nitrate d'uranyle cristallisé.

Il me semble bien difficile de considérer tous ces nitrates doubles, décomposables par l'eau à froid, comme ayant un caractère complexe quelconque à la température ordinaire. En tous cas j'ai montré (6) que le nitrate d'uranyle, en présence d'acide nitrique concentré, fournit à 25° comme phase solide le dihydrate et non un nitrate acide que l'on aurait pu considérer comme un acide uranyle nitrique.

(6) COLANI, *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. 39, p. 1243-1245.

Conclusion. — Cette étude montre que parmi les nitrates alcalins usuels, le seul pouvant donner en solution aqueuse, à la température ordinaire, un nitrate double avec le nitrate d'uranyle est le nitrate d'ammonium; il se forme alors le corps $UO^2(NH^4)^2(NO^3)^4$, $2H^2O$.

N° 16. — Action de l'aldéhyde chlorée sur le dérivé dimagnésien mixte de l'acétylène. Glycol et érythrite acétyléniques; par M. R. LESPIEAU.

(19.11.1927.)

Lorsqu'on fait agir une aldéhyde R.CHO sur le dérivé dimagnésien de l'acétylène, on obtient une solution éthérée d'où l'on peut généralement extraire un glycol (Jotsitch) R.CHOH.C≡C.CHOH.R, deux glycols stéréoisomériques répondant à la formule plane précédente (Dupont) et, si l'on opère avec une quantité relativement faible d'aldéhyde, ces deux glycols et un alcool acétylénique vrai R.CHOH.C≡CH (Lespieau).

Il était à prévoir qu'on pourrait, en utilisant des composés possédant la fonction aldéhyde associée à d'autres fonctions, arriver à des corps plus complexes encore, et par suite réaliser des synthèses intéressantes. Parmi ces composés les aldéhydes chlorées se présentaient comme les plus simples, sinon comme les plus agréables à manier, aussi ai-je utilisé d'abord la monochloraldéhyde $CH^2Cl.CHO$.

La réaction donne bien les produits attendus, et il est assez simple d'isoler l'alcool acétylénique vrai, la chlorhydrine CH^2Cl. CHOH.C≡CH. Il suffit pour cela, après avoir acidulé et extrait à l'éther, de distiller dans le vide de la trompe à eau en chauffant d'abord au bain d'eau salée, et ensuite au bain de paraffine porté à 120°.

Mais si l'on veut continuer la distillation en vue d'arriver aux glycols CH^2Cl.CHOH.C≡C CHOH.CH^2Cl, on observe qu'il ne passe sensiblement rien avant que le bain ne soit porté à 170-200°, qu'alors il distille quelques gouttes, mais que bientôt se produit une décomposition explosive, qui se poursuit même si on sort le ballon du bain. Sous un vide de 2 millimètres le résultat est analogue.

On en est donc réduit à chercher à isoler des dérivés de cette dichlorhydrine, et j'ai pu y arriver par deux procédés différents.

Le premier consiste à diluer la masse à peu près privée de la chlorhydrine acétylénique vraie avec son poids de chloroforme, à lui ajouter deux atomes de brome par molécule de dichlorhydrine (en calculant comme si cette masse ne renfermait que de la dichlorhydrine) sans laisser la température s'élever au-dessus de 30°, à chasser le solvant et l'excès de brome par le vide, et à abandonner le résidu sur une plaque poreuse jusqu'à ce qu'il ne reste plus sur celle-ci que des cristaux secs.

Ce procédé s'est montré fort long (près de trois années de séjour sur plaque). Il n'a donné qu'un seul corps CH^2Cl.CHOH.CBr=CBr. CHOH.CH^2Cl.

Le second procédé consiste à dissoudre le résidu laissé par le départ de la chlorhydrine acétylénique vraie dans de l'éther exempt d'eau et d'alcool (4 à 5 volumes) et à ajouter à la solution peu à peu de la potasse sèche finement pulvérisée. On transforme ainsi la dichlorhydrine en dioxyde d'éthylène $CH^2\text{-}CH.C{\equiv}C.CH\text{-}CH^2$ (ponts O entre CH^2 et CH) qui reste dissous dans l'éther dont on le tirera par distillation, tandis que diverses impuretés se précipitent avec le chlorure de potassium et l'excès de potasse. Ce dioxyde m'a servi de point de départ pour obtenir un certain nombre de corps.

La théorie prévoit 2 dichlorhydrines stéréoisomériques $CH^2Cl.CHOH.C{\equiv}C.CHOH.CH^2Cl$, étant donnée la présence de deux carbones asymétriques dans la formule, et cette isomérie stérique devrait se poursuivre chez les dérivés que j'ai préparés. Mais lorsque ces produits acétyléniques étaient distillables je n'ai pu observer qu'un point d'ébullition, et quand j'arrivais à les faire cristalliser qu'un point de fusion. Cela pouvait tenir à ce que des deux isomères prévus l'un d'eux ne s'était pas formé, ou n'avait pu être extrait des goudrons l'accompagnant, mais cela pouvait tenir aussi à ce que le mélange des 2 isomères bouillait ou fondait à point fixe. Ceci n'est pas exceptionnel, M. Dupont a montré, par exemple, que l'aldéhyde ordinaire réagissant sur le magnésien $C^2Mg^2Br^2$ fournit un liquide, répondant à la composition $CH^3.CHOH.C{\equiv}C.CHOH.CH^3$, bouillant à point fixe et qu'on peut cependant séparer en 2 isomères. Il suffit pour cela d'ajouter à ce liquide deux atomes de brome, de séparer les deux bromures obtenus, et de leur enlever ensuite leur brome.

Aussi ai-je cherché à préparer les dibromures correspondants aux composés acétyléniques que j'ai réussi à obtenir. Je n'ai ainsi souvent obtenu qu'une seule espèce de cristaux, mais avec une quantité très importante de liquide (malheureusement indistillable, cas de CH^2Cl $CHOH.C{\equiv}C.CHOH.CH^2Cl$, par exemple) ce qui, quoique ne permettant pas de dire si l'on avait 1 ou 2 isomères bromés, est une présomption en faveur de la seconde hypothèse. Par contre, il m'est arrivé aussi d'obtenir 2 isomères cristallisés, séparables, et dont la débromuration fournissait les deux isomères acétyléniques cherchés (cas du corps $CH^2Cl.CH(OC^2H^5).C{\equiv}C.CH(OC^2H^5)CH^2Cl$, par exemple).

Partie expérimentale.

Aldéhyde chlorée.

On en a préparé le polymère cristallisé en suivant les indications de Natterer, ce polymère ayant sur l'aldéhyde l'avantage de se conserver et d'être non-piquant. Au moment de l'emploi, on le dépolymérise par la chaleur, on recueille l'aldéhyde qui distille dans de l'éther, et on utilise cet éther.

Natterer part du liquide bouillant à 87-91° que donne l'attaque de l'acétal monochloré par l'acide oxalique, il lui ajoute un demi volume d'acide sulfurique, tout en le maintenant froid, l'aldéhyde

remonte à la surface et se polymérise peu à peu. Peut-être parce que j'agitais très fréquemment et fortement, je n'ai pas eu cette remontée, mais production de cristaux dans toute la masse. L'essorage se fait alors dans un Buchner garni d'un disque de toile, car le papier est immédiatement percé. La masse qui reste sur le filtre est pâteuse, les cristaux restant imprégnés d'un sirop qui ne s'essore pas. Natterer a signalé la présence de ce sirop, mais ne l'a pas étudié. Pour l'éliminer on dissout le tout dans l'alcool bouillant, laisse refroidir et essore.

L'alcool essoré, qui ne renferme plus beaucoup de polymère, est concentré par distillation sous pression réduite. Au bout de quelque temps il se trouble et par repos se sépare en deux couches. La couche supérieure donne par refroidissement encore un peu de polymère. Avec 1 kilo d'acétal chloré j'ai obtenu en tout au maximum 200 grammes de polymère cristallisé, et le plus souvent 150 seulement, ce qui est loin du rendement théorique, 514 grammes.

Quant au sirop son poids est parfois petit, mais il n'est jamais négligeable, et je l'ai vu accidentellement dépasser le poids des cristaux (il semble qu'ici le degré de pureté du chloracétal ait une grande influence). Son étude m'a montré qu'il s'y trouve principalement deux corps que l'on peut séparer à peu près par distillation : le premier est de l'aldéhyde chlorée, le second est un produit de crotonisatiou de celle-ci. L'aldéhyde s'isole, sinon pure, du moins utilisable directement dans la réaction magnésienne, sous forme d'un liquide bouillant à 27° sous 13 mm., ayant à 21° pour densité 1,391, et pour indice 1,4775. Si l'on admet que c'est de l'aldéhyde chlorée on déduit de ces nombres une réfraction moléculaire 15,96 la théorie voulant 15,31. Une cryoscopie acétique indique un poids moléculaire 71, une autre 76, il faut 78,5. Ce liquide additionné d'acide sulfurique donne une nouvelle quantité de cristaux de l'aldéhyde chlorée polymérisée.

Le produit de crotonisation $CH^2Cl.CH{=}CCl.CHO$, s'isole ici de la portion 85-90° sous 18 mm.; redistillé il passe à 80° sous 15 mm. A 20° densité 1,361, indice 1,512, d'où une réfraction moléculaire 30,64, théorie 29,95; cryoscopie acétique 147, théorie 139. Natterer, qui a obtenu ce corps dans des conditions un peu différentes, lui assigne un point d'ébullition de 86-87° sous 18 mm.

Ce qui reste de l'huile après départ des deux corps mentionnés ci-dessus se carbonise quand on continue la distillation.

Du produit de crotonisation Natterer avait dérivé un acide par oxydation du groupe CHO. J'ai vérifié la présence d'un tel groupe en l'acétalisant, et celle d'un Cl, éther chlorhydrique, en en dérivant un éther oxyde. L'acétalysation se lait aisément en utilisant un mélange d'orthoformiate d'éthyle, d'alcool absolu et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi le composé $CH^2Cl.CH{=}CCl.CH(OC^2H^5)^2$ bouillant à 101-102° sous 15 mm. A 23° densité 1,128, indice 1,4601 d'où R. M. 51,73, théorie 51,70. Cryoscopie acétique 201, théorie 213. Mentionnons que cette cryoscopie doit être faite très rapidement; on verse le corps dans l'acide partiellement congelé et on mesure la température aussitôt après homogénéisation par agitation. Dosage de chlore 33,51 0/0.

Ce corps réagit dès la température ordinaire sur l'éthylate de sodium en donnant l'acétal $C^2H^5OCH^2.CH{=}CCl.CH(OC^2H^5)^2$ bouillant à 117° sous 13 mm., ayant à 21° densité 1,033, indice 1,446, d'où R. M. 57,41 théorie 57,70. Dosage de chlore 16,02 0/0.

Réaction magnésienne.

On dissout 20 gr. de magnésium dans de l'éther, par addition progressive de bromure d'éthyle. Un titrage à l'iode apprend que 12 gr. de métal seulement passent à l'état C^2H^5MgBr. On envoie alors dans le liquide un courant lent d'acétylène saturé d'éther pendant un nombre d'heures variant de 60 à 80 heures (on s'arrête quand la couche inférieure qui se forme ne varie plus, ou a tendance à s'empâter; il est bon qu'à ce moment la couche supérieure soit assez peu importante). On ajoute alors environ 20 gr. d'aldéhyde chlorée si l'on tient à avoir surtout le composé acétylénique vrai $CH^2Cl.CHOH.C{\equiv}CH$, et 40 gr. si l'on désire surtout le glycol $CH^2Cl.CHOH.C{\equiv}C.CHOH.CH^2Cl$. On agite énergiquement, et à la main, et à l'aide d'un agitateur interne, pendant la durée de l'introduction de l'aldéhyde. On abandonne 24 heures, acidule par l'acide chlorhydrique, et extrait à l'éther. On chasse ensuite ce solvant au bain-marie, et l'on obtient un résidu qui pèse environ 110 gr. par cent grammes d'aldéhyde employée.

On soumet ce résidu à la distillation dans le vide de la trompe à eau en le chauffant au bain de sel d'abord, au bain de paraffine ensuite, mais en ne portant celui-ci qu'à 130° environ (il ne faut pas atteindre 160°). On extrait ainsi presque tout le corps acétylénique vrai.

Le résidu ne peut être distillé sans décomposition explosive, aussi le laisse-t-on refroidir; on l'étend ensuite d'éther et lui ajoute de la potasse sèche pulvérisée par petites portions, tant que cette addition provoque une élévation de température. On laisse ensuite poser, décante la couche liquide et distille celle-ci sous pression réduite, après expulsion de l'éther. On obtient ainsi le dioxyde

$$\overset{O}{\widehat{CH^2\text{-}CH}}.C{\equiv}C.\overset{O}{\widehat{CH\text{-}CH^2}}$$

, et après lui une faible quantité de liquides fournissant avec le temps de très rares cristaux; enfin un léger résidu se décompose d'une façon explosive quand on atteint 200°.

ACÉTÉNYLGLYCOL ET DÉRIVÉS.

La chlorhydrine $CH^2Cl.CHOH.C{\equiv}CH$, obtenue comme il vient d'être dit, est un liquide bouillant vers 157° sous 760 mm. On la dissout dans l'éther, ajoute du carbonate de potasse sec, filtre au bout d'un jour, ajoute du sulfate de sodium, filtre encore et distille. On a ainsi le produit pur passant à 62-63° sous 14 mm. A 21° densité 1,171, indice 1,475 d'où R. M. 25,13, théorie 25,06. Cryoscopie acétique (pour 0°,99) 106, théorie 104,5. Analyse : Cl 34,01.

Dissous dans l'eau cette chlorhydrine précipite le chlorure cuivreux ammoniacal en blanc jaunâtre, elle précipite en blanc le nitrate d'argent alcoolique.

L'oxyde d'éthylène $CH^2\text{-}CH.C\equiv CH$ (O bridging the first two carbons) se prépare en attaquant la chlorhydrine précédente dissoute dans 4 volumes d'éther par la potasse sèche pulvérisée, 15 gr. de base pour 23 gr. de chlorydrine, ce qui donne 8 à 9 gr. d'oxyde. Celui-ci est un liquide d'une odeur forte, rappelant celle de l'oxyde méthylpropargylique, bouillant à 86-87° sous 760 mm. A 23°, densité 0,945, indice 1,427, d'où R. M. 18,47, la théorie ne voulant que 18,21 (en prenant pour O la valeur 1,643 des éthers-oxydes). Il y a donc ici une exaltation, et cela paraît général chez les oxydes d'éthylène ayant en α une liaison double ou triple (l'oxyde $CH^2\text{-}CH\text{-}CH{=}CH^2$ (O bridging the first two carbons) de M. Pariselle, les oxydes cités dans ce travail et d'autres encore). Cet oxyde cristallise quand on projette sur un tube en contenant un jet de chlorure de méthyle, mais il fond rapidement en se réchauffant. Analyse : C 70,47 ; H 5,90.

Cet oxyde précipite les réactifs habituels des composés acétyléniques vrais.

Le glycol $CH^2OH.CHOH.C\equiv CH$ s'obtient en abandonnant à lui-même l'oxyde précédent mêlé au double de son poids d'eau, dans un tube à essais scellé pour éviter l'évaporation et l'oxydation. Il se forme deux couches au début, mais au bout d'un certain temps on n'en voit plus qu'une. Si on maintient le bas du tube à 100° il suffit d'une dizaine d'heures pour que la séparation disparaisse. Néanmoins on chauffe encore autant, puis on ouvre le tube, évapore l'eau à 80° sous 40 mm. et l'on obtient un résidu, 9 gr. pour 8 d'oxyde, qui cristallise spontanément. Les cristaux sont peu solubles dans l'éther, on les lave avec un peu de ce solvant, les redissout dans un excès de celui-ci qui, par évaporation laisse déposer des cristaux tabulaires ayant l'aspect de triangles équilatéraux. Ceux-ci fondent à 39°,5-40°,5. Ils sont légèrement hygroscopiques. Analyse : C 56,27, H 7,02 ; cryoscopie acétique 88, théorie 86.

Ce glycol ne précipite pas le chlorure cuivreux ammoniacal, quelle que soit la concentration ; mais si l'on met dans 2 tubes à essais un peu de chlorure cuivreux humide, puis dans le premier un peu d'eau et dans le second un peu d'une solution aqueuse du glycol, on voit la poussière insoluble rester encore assez blanche dans le premier tube quand elle est devenue tout à fait jaune dans le second. Ce procédé est sensible, il m'a réussi avec divers acétyléniques vrais qui ne précipitent pas le chlorure cuivreux ammoniacal, et comme il réussit également avec ceux qui le précipitent, il est plus sûr que le procédé ammoniacal.

Ce glycol précipite le nitrate d'argent alcoolique, mais l'addition d'un peu d'eau fait disparaître le précipité, qui réapparaît par addition d'alcool. Le nitrate d'argent ammoniacal ne donne rien sans alcool, avec il y a précipitation bientôt suivie de réduction.

En vue d'établir la présence de deux fonctions alcool, j'ai ajouté à 0gr,867 de ce corps 2gr,49 d'isocyanate de phényle et j'ai maintenu le tout à 100° dans un petit tube scellé pendant 10 heures. L'ensemble

s'est pris eu masse, et il n'est pas resté de liquide. Tel quel ce solide fondait entre 130 et 133°; après dépôt d'une solution benzénique bouillante par refroidissement on l'a en cristaux fondant à 134°-134°,5. Une cryoscopie acétique a indiqué un poids moléculaire 333 pour 0°,15 d'abaissement. Dosage d'azote : 8,75 0/0. Il s'agit donc bien d'une diphényluréthane. Cette uréthane dissoute dans l'éther donne avec le chlorure cuivreux ammoniacal un précipité jaune. On peut en conclure que c'est la présence des oxhydriles qui empêche le glycol de précipiter.

Dibromure du glycol. — On peut titrer le glycol par le brome en solution chloroformique tiède : Il se produit un virage orangé net quand on a ajouté 2 atomes d'halogène. En évaporant le solvant on voit apparaître des cristaux que l'on purifie en les dissolvant dans le benzène bouillant, celui-ci en abandonne une partie sous forme d'une poudre jaune par refroidissement, et une autre partie sous forme de jolies aiguilles prismatiques par évaporation. Ces 2 parties fondent à 47-48°. On y a trouvé 65,71 0/0 de brome; une cryoscopie acétique, pour 0°,24 d'abaissement, a indiqué un poids moléculaire 254, théorie 246.

Eryturite $CH^2OH.CHOH.C{\equiv}C.CHOH.CH^2OH$ et dérivés.

La chlorhydrine $CH^2Cl.CHOH.C{\equiv}C.CHOH.CH^2Cl$ est le produit direct de l'action de l'aldéhyde chlorée sur le dimagnésien mixte de l'acétylène, mais on ne peut l'extraire en nature du mélange que donne cette action. Je n'ai pas d'ailleurs réussi à l'avoir pure. Il semblerait assez aisé de l'obtenir en fixant de l'acide chlorhydrique sur le dioxyde d'éthylène correspondant, mais en envoyant de l'acide gazeux dans 6 gr. de cet oxyde, refroidis à — 15° par un mélange de glace et de sel, je les ai vus prendre feu à la troisième bulle; j'ai recommencé en présence de chloroforme et n'ai eu qu'un produit trouble indistillable. Enfin j'ai saturé d'acide chlorhydrique de l'éther maintenu à 0° et je l'ai ajouté à une solution éthérée de dioxyde. Cette fois le résultat a été un peu meilleur, mais le produit était impur; sous cet état il distillait vers 165° sous 5 mm., toutefois la réfraction moléculaire du distillat montrait que la purification n'était pas suffisante : à 23° densité 1,4096; indice 1,529 d'où R. M. 40,05, théorie 40,69. N'en possédant qu'une faible quantité je me suis borné à constater que par addition de 2 atomes de brome on avait du dibromure qui suit.

Un dibromure $CH^2Cl.CHOH.CBr{=}CBr.CHOH.CH^2Cl$ a été obtenu comme il a été dit en commençant. On l'a eu ainsi très bien cristallisé, mais un peu brun. Les cristaux redissous dans le benzène bouillant se sont déposés encore gris par refroidissement, mais recristallisés par refroidissement d'une solution bouillante dans l'acétate d'éthyle ils ont fourni des prismes monocliniques de 4 à 5 mm. de côté, bien qu'on eût opéré sur peu de matière. Ces prismes incolores fondent à 141°-142°,5. Cryoscopie acétique avec 0°,47 d'abaissement 353, théorie 343. On y a trouvé : Cl + Br 67,50. C 20,95. H 2,35.

M. Tronquoy a bien voulu faire l'étude cristaliographique de ce corps, en voici le résultat :

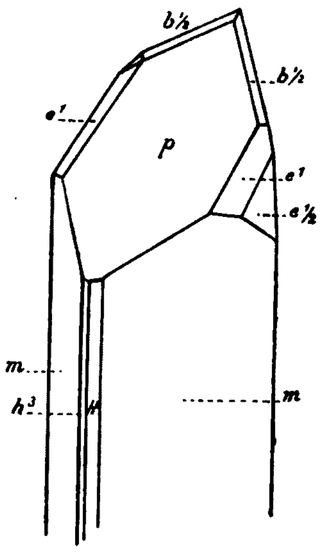


Fig. 1.

Système monoclinique :

$a = 1,277 \qquad b = 1 \qquad c = 0,7016 \qquad z = 82,42$

Faces observées :

p (001)	m (110)	h^3 (210)
e^1 (011)	$e^{1/2}$ (021)	$b^{1/2}$ ($\bar{1}$11)

	Angles mesurés	Angles calculés
mm (sur g^1)	103,43	103,52
mm (sur h^1)	114,52	utilisé pour le calcul
mh^3	160,44	160,38
pe^1	144,50	utilisé pour le calcul
$pe^{1/2}$	125,40	125,22
mp (sur d)	94,47	94,30
mp (sur b)	85,30	utilisé pour le calcul
$pb^{1/2}$	136,10	136,11

Les angles ne donnant pas lieu rigoureusement aux mêmes mesures sur différents cristaux, et certaines faces (m notamment) donnant le plus souvent des images floues, les résultats sont des moyennes de mesures faites sur de bons individus.

La forme m (110) a été choisie comme telle parce que toujours

bien développée (face d'aplatissement) et constante, taudis que les faces h^3 sont petites et manquent parfois.

Les formes e^1 et $e^{1/2}$ sont généralement bien développées toutes deux; $e^{1/2}$ peut parfois manquer. Les facettes $b^{1/2}$ sont très étroites. Il existe des faces courbes entre *m* et h^3.

Biaxe négatif, cristallise en aiguilles allongées suivant *n'p*. Biréfringence forte. Dimorphe; forme instable faiblement biréfringente, uniaxe.

Chloroéthylines $CH^2Cl.CH(OC^2H^5).C \equiv C.CH(OC^2H^5).CH^2Cl$. — J'ai obtenu ces deux corps avec l'aide de M. Bresch. Ils résultent de l'attaque du dérivé magnésien de l'acétylène par l'éther dichloré, $CH^2Cl.CHCl.O.CH^2CH^3$. Si, comme on l'admet, cet éther n'est pas mélangé d'un isomère $CH^2CHCl.O.CH^2CH^2Cl$, les 2 composés obtenus sont 2 stéréoisomères. Mais ils ne se séparent pas par distillation, on ne recueille ainsi qu'un liquide bouillant à 136-137° sous 12 mm., dans lequel on a trouvé C 49,69; H 6,82; Cl 30,20. Cryoscopie acétique 255.

En l'additionnant de 2 atomes de brome au sein du chloroforme on obtient deux espèces de cristaux de solubilités bien différentes, répondant tous deux à la formule $C^{10}H^{16}O^2Cl^2Br^2$. Le moins soluble fond à 107-108°. On l'isole en dissolvant le tout dans l'alcool bouillant et laissant déposer par refroidissement. On y a trouvé Cl + Br 57,70: C 29,60; H 4,17; cryoscopie acétique 353 (nombre un peu incertain vu la faible solubilité des cristaux dans l'acide, abaissement 0°,06).

Le dibromure le plus soluble fond à 71-72°. On le trouve dans les queues de cristallisation du précédent, on le purifie en ajoutant à sa solution dans l'alcool tiède assez d'eau pour provoquer un léger louche et laissant refroidir. On y a trouvé Cl + Br 57,67; C 29,89: H 4,06 ; cryoscopie acétique 399.

A ma demande M. Urion a débromé ces 2 corps par la poudre de zinc et l'alcool Il a ainsi obtenu deux liquides $C^{10}H^{16}O^2Cl^2$ de propriétés très voisines, mais ne donnant chacune par addition de brome qu'un seul des 2 dibromures précédents.

L'un, celui qui donne le dibromure fondant à 107°, bout à 136-137° sous 11 à 12 mm., il fond à 12-14°; à 21° densité 1,110, indice 1,4705 d'où R M 60,12.

L'autre, qui donne un dibromure fondant à 71°, bout à 138-139° sous 13 mm., il fond à 21°, et cristallise en très gros cristaux. A 21° densité 1,112, indice 1,471 d'où RM 60.08. On y a trouvé 29,87 0/0 de chlore.

L'obtention de 2 stéréoisomères dans ce cas laisse penser que l'action de l'aldéhyde chlorée lors de la réaction magnésienne a donné également 2 corps $CH^2Cl.CHOH.C \equiv C.CHOH.CH^2Cl$.

M. Duffour a examiné les cristaux de l'isomère fondant à 71°. Voici ce qu'il en dit :

Les cristaux prismatiques obtenus par dissolution sont orthorhombiques. Ils présentent le prisme h^1 (100), g^1 (010) terminé par le dôme (101) d'une part et par les pyramides b^1 (112), $b^{1/2}$ (111) d'autre part, cette dernière peu développée. Toutes les faces sont planes et réfléchissantes; h^1 (100) présente généralement un aspect

nacré et des irisations qui sont dus à des accolements fréquents de cristaux et à l'existence d'un clivage facile suivant cette face.

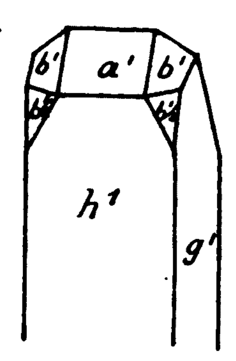


Fig. 2.

Paramètres : $a : b : c = 1,1224 : 1 : 1,0548$

	Angles des normales observés	Angles des normales calculés
$h^1 a^1$ (100) (101)	fond.	64°50
$h^1 b^1$ (100) (112)	67°26	67,31
$h^1 b^{1/2}$ (100) (111)	57,7	57,13
$g^1 b^1$ (010) (112)	fond.	64,29
$g^1 a^1$ (010) (101)	90,0	90,21
$g^1 h^1$ (010) (100)	90,0	89,59

Propriétés optiques. Les axes optiques sont dans p (001). La bissectrice de leur angle aigu est normale à g^1 (010) et cet angle, après réfraction dans l'air vaut, pour la raie D, $2E. = 96°$.

Les cristaux sont positifs; ils présentent une biréfringence moyenne et une dispersion avec $\rho < \nu$.

Forme instable : En refroidissant la matière fondue, on constate que la forme orthorhombique habituelle n'apparaît généralement qu'après une forme instable de biréfringence moins élevée.

L'isomère fondant à 107° n'a cristallisé qu'en aiguilles très fines.

Dioxyde d'éthylène $CH^2\text{-}\overset{O}{CH}.C{\equiv}C.\overset{O}{CH}\text{-}CH^2$ (les deux O pontant respectivement CH^2-CH). On a vu l'obtention de ce corps au début de ce mémoire; on l'isole par distillation sous pression réduite. On recueille d'abord ce qui passe de 80° à 150° sous pression de 10 mm. Vers 170° il passe encore un peu de liquide tenant en suspension quelques rares cristaux fondant à 68°; dans ces liquides abandonnés à eux-mêmes, il est apparu un corps en cristaux assez gros (0gr.33 n'ont donné que deux cristaux) fondant vers 90°; puis il y a décomposition brusque du faible résidu présent dans le ballon. Par une nouvelle distillation on arrive au produit pur, bouillant à 87°,5-88°,5 sous 10 mm., à 98-99° sous 20 mm. et à 92°,7 sous 13mm,5. A 23° densité 1,1189 et indice 1,4871, d'où RM

28,28 ; un antre échantillon à 21° a donné 28,26. La théorie n'indiquerait que 26,79, il y a donc ici une forte exaltation. Analyse : C 65,28 ; H 5,75. Cryoscopie acétique, 109 pour 0°,40 d'abaissement.

O O

Dibromures $CH^2\text{-}CH\text{-}CBr{=}CBr\text{-}CH\text{-}CH^2$. La théorie prévoit l'existence de 2 chlorhydrines $CH^2Cl\text{-}CHOH\text{-}C{\equiv}C\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl$, et par suite l'existence de 2 dioxydes correspondants. Mais l'expérience a appris que les 2 isomères $R\text{-}CHOH\text{-}C{\equiv}C\text{-}CHOH\text{-}R$, obtenus dans la réaction magnésienne de l'acétylène utilisée ici, avaient en général des points d'ébullition extrêmement voisins et qu'on ne pouvait les séparer par distillation. Toutefois on leur trouve habituellement des points de fusion différents, et tel a été le cas des 2 chloroéthylines qui viennent d'être étudiées plus haut. Or le dioxyde obtenu bout et fond très bien sous moins d'un degré (fusion à —16°). Néanmoins il était indiqué de faire son ou ses dibromures pour voir ce qu'il en était. L'addition d'une goutte de brome à l'oxyde pur est accompagnée d'une inflammation, on a donc opéré au sein du chloroforme de — 21° à — 10°, et aussi de + 20° à + 30°. A basse température 9gr,5 d'oxyde, avec 25 cc. de chloroforme et 13gr,8 de brome ont fourni un dépôt de cristaux, mais ceux-ci se sont redissous par réchauffement. On a laissé le solvant s'évaporer; le résidu comprenait 7 grammes de liquide (qui, abandonné, a fourni encore un peu de cristaux) et 14 grammes de cristaux. Par de nombreuses cristallisations fractionnées en utilisant d'abord l'éther, puis l'alcool à 95°, on a extrait de ces cristaux 2 portions l'une fondant à 57°-58°, l'autre à 101°-102°,5.

La bromuration faite à + 20° n'a donné que la seconde espèce de cristaux, mais en faible quantité, presque toute la masse s'étant transformée en une résine jaunâtre un peu soluble dans le benzène bouillant.

L'analyse des 2 bromures s'accorde bien avec la même formule

O O

plane $CH^2\text{-}CH\text{-}CBr{=}CBr\text{-}CH\text{-}CH^2$. Pour celui fondant à 58°59° : C 26,64 ; H 2,24 ; pour celui fondant à 102°, C 26,93 ; H 2,22. Comme brome on a trouvé 59,55 et 59,69.

Ces bromures sont peut-être 2 isomères *cis* et *trans*, mais il semble plus probable, d'après ce qui a été vu précédemment, que le dioxyde, malgré la fixité de son point de fusion, soit un mélange de 2 stéréoisomères. Pour le prouver il faudrait ici encore débromer ces 2 corps et comparer les résultats obtenus, je n'ai pu me résoudre à le faire. L'emploi du zinc en poudre amènerait la formation de bromure de zinc, lequel catalyserait probablement les réactions du dioxyde, sa résinification, que nous avons vue facile, l'addition d'alcool, si on avait utilisé ce solvant, etc. On aurait probablement des mélanges très complexes et il faudrait sacrifier beaucoup de dioxyde pour mener à bien cette étude, qui serait fort coûteuse, sans être sûr d'arriver à un résultat.

Je me suis borné à essayer l'hydratation des 2 bromures, ceux-ci ayant conservé les deux fonctions oxyde d'éthylène. A cet effet on

les a abandonnés avec de l'eau pendant quelques heures à 100°, mais ils se sont transformés alors en un produit charbonneux infusible et insoluble.

Ether diéthylique $CH^2OH-CH(OC^2H^5)-C\equiv C-CH(OC^2H^5)-CH^2OH$. — M. Urion, dans mon laboratoire, a obtenu cet éther de la façon suivante : On maintient pendant 2 heures à 150° un mélange d'acide acétique, d'anhydride acétique et de chlorhydrine $CH^2Cl-CHOC^2H^5-C\equiv C-CHOC^2H^5-CH^2Cl$.

Avec la chlorhydrine fondant à 20° il n'y a pas de réaction. Mais avec son isomère fondant à 12° on arrive ainsi à une diacétine bouillant à 160°162° sous 11 mm. Un dosage d'acide par saponification a indiqué 42,54 0/0 d'acide, théorie 41,97. A 21° ce corps a pour densité 1,144 et pour indice 1,4669, d'où une réfraction moléculaire 71,47, théorie 71,76.

Cette acétine se saponifie à froid quand on lui ajoute de l'alcool sodé, et on arrive ainsi à l'éther diéthylique secondaire de l'érythrite acétylénique, liquide bouillant à 125°-128° sous 3mm,5 ayant à 18° densité 1,026, indice 1,1503 d'où R. M. 52,90, théorie 52,97. On y a trouvé 0/0 C 59,34 ; H 8,97 ; théorie 8,91 et 59,40.

Diméthyline $CH^3OCH^2-CHOH-C\equiv C-CHOH-CH^2OCH^3$. — Comme exemple d'éther oxyde biprimaire j'ai préparé cette diméthyline. M. Blanchard (*Bull. Soc. chim.* (4), t. **29**, p. 1263) a indiqué comment on pouvait passer facilement de l'épichlorhydrine ordinaire aux éthers $ROCH^2-CHOH-CH^2-Cl$ en chauffant cette épichlorhydrine avec l'alcool ROH eu excès et quelques gouttes d'acide sulfurique. J'ai appliqué cette méthode au dioxyde acétylénique que j'avais obtenu. A 45 grammes de ce corps j'ai ajouté 4 fois sou poids d'alcool méthylique et 15 gouttes d'acide sulfurique en refroidissant bien, ce qui évite le noircissement de la masse. Le tout a été chauffé au réfrigérant ascendant pendant 36 heures. J'ai alors introduit dans le mélange chaud la quantité voulue de carbonate de baryum nécessaire pour neutraliser l'acide, et j'ai distillé sous 3mm,5. On isole ainsi la diméthyline, qui sous cette pression passe à 143°-143°,5. Analyse : C 55,05 ; H 8,08 ; cryoscopie acétique 177. A 23° densité 1,122 ; indice 1,477 d'où R. M. 43,82. C'est un liquide assez visqueux.

Dibromure $CH^3OCH^2-CHOH-CBr=CBr-CHOH-CH^2OCH^3$. — Le liquide précédent en solution dans l'alcool méthylique fixe le brome. En ajoutant 2 atomes de cet halogène on a obtenu une quantité minime de cristaux et un liquide non distillé. Les cristaux purifiés par recristallisation dans l'alcool méthylique (par évapoporation) fondent à 150°-151°,5. On y a trouvé C 29,00 ; H 4,30 ; Br 41,76.

Ayant réduit à un petit volume, par évaporation, la solution acétique utilisée pour la cryoscopie de la diméthyline, je lui ai ajouté 2 atomes de brome et j'ai obtenu ainsi, après purification par cristallisation dans l'alcool, 0gr,13 de cristaux fondant à 113° 114°. Mais l'analyse a appris qu'il ne s'agissait pas d un deuxième isomère : C 34,30 ; H 4,46. Sans pouvoir être bien affirmatif, vu la petite quantité de ces cristaux, qui ne m'a pas permis de les étudier suffisamment, je pense qu'il s'agit d'une diacétine du dibro-

mure de la diméthyline, qui exigerait C 31,44; H 4,30, car il m'est déjà arrivé en bromant un composé non saturé alcoolique au sein de l'acide acétique d'obtenir une acétine bromée.

Erythrite CH^2OH-CHOH-C≡C-CHOH-CH^2OH. — On l'obtient en maintenant le dioxyde d'éthylène acétylénique à 100° avec de l'eau : 49 grammes de dioxyde, 100 grammes d'eau; durée de chauffe 40 heures. On opère en tube scellé. On concentre ensuite en maintenant au B.-M. à 50°, pendant que l'on fait le vide avec une trompe à eau. On arrive ainsi à un résidu qui cristallise spontanément à froid. Mais même après plusieurs années d'attente on n'a ainsi qu'un magma plastique, suintant au tube capillaire à 77°, se liquéfiant totalement à 95°. et ne cédant pas de liquide ni par essai de filtration dans le vide, ni par long séjour sur une assiette poreuse.

On pouvait le dissoudre dans les alcools méthylique ou éthylique, mais par évaporation on retrouvait des sirops, puis le magma plastique. L'addition aux solutions précédentes d'un liquide ne dissolvant pas ce magma, éther, acétate d'éthyle, benzène, provoquait la précipitation de sirops, du même genre. Aussi la purification a-t-elle été très pénible; quand un sirop était partiellement cristallisé on le comprimait fortement entre plusieurs doubles de papier à filtrer. La partie bue par le papier était récupérée par dissolution dans l'eau, puis abandonnée à cristallisation, Les cristaux des deux provenances étaient dissous à nouveau, et l'on recommençait les fractionnements au papier quand les sirops recristallisaient. On est arrivé ainsi à des masses ne donnant plus de liquide visible avant 95°, et à ce moment on a pu effectuer des cristallisations dans l'alcool méthylique d'abord, dans l'acide acétique ensuite; on dissolvait le corps dans l'acide tiède, on mettait la solution dans un dessiccateur contenant des morceaux de potasse, et on essorait avant disparition de tout l'acide. Après quelques opérations de ce genre on a eu une poudre cristalline qui, après avoir été lavée à l'acétate d'éthyle bouillant, ce qui enlève tout reste d'acide, fondait à 113°-114°,5. C'est bien l'érythrite cherchée : on y a trouvé C 49,01; H 6,92. Cryoscopie acétique 150. Elle se dépose cristallisée de ses solutions chaudes dans l'alcool méthylique, ou dans l'acétate d'éthyle additionné d'alcool.

Dibromure CH^2OH-CHOH-CBr=CBr-CHOH-CH^2OH. — Les solutions méthyliques de l'érythrite précédente décolorent paresseusement le brome à froid, l'alcool chassé il reste un liquide renfermant quelques cristaux. Ceux-ci essorés sur plaque poreuse ont été recristallisés dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'alcool méthylique. Ils ont alors fondu à 184°-185°. On y a trouvé C 23,69; H 3,31; Br 51,95.

La difficulté que l'on a rencontrée dans l'isolement de l'érythrite fondant à 114°, mise en regard de la facilité avec laquelle on a obtenu pur le glycol CH^2OH-CHOH-C≡CH par hydratation de son oxyde d'éthylène, ainsi que le faible rendement en dibromure cristallisé, donnent à penser que le dioxyde acétylénique est un mélange de deux corps, donnant deux érythrites. Dans ce cas on aurait isolé celle fondant le plus haut.

N° 17. — Contribution à l'étude des uréidee des acides bromo-valérianiquea. II. Influence de la ramification de la obaîae aur les propriétés phyaialogiques; par MM. E. FOURNEAU et G. FLORENCE.

(2.12.1927.)

L'influence de la ramification de la chatne de l'acide valérianique sur les propriétés hypnotiques des uréides brômées en α a déjà été étudiée par Van Eckhout (1). Cet auteur comparant les uréides des acides α bromo-valérianique normal, α bromo-iso-valérianique et α bromo-méthyl-éthyl-acétique, tant dans leurs propriétés physico-chimiques que biologiques, avait conclu que la ramification de la chaîne augmentait la puissance hypnotique parallèlement au coefficient de partage. L'uréide de l'acide α bromo-méthyl-acétique se montrait particulièrement active.

Nous avons repris ce travail en l'étendant à l'uréide de l'acide bromo-pivaliqne ou bromo-triméthylacétique :

$$\begin{matrix} BrCH^2 \searrow \\ CH^3 \rightarrow C\text{-}COOH \\ CH^3 \nearrow \end{matrix}$$

L'étude de ce corps nous a semblé, en effet particulièrement intéressante. Ici, la chatne est dans son état de plus grande ramification. De plus le brome ne peut être fixé qu'en β le carbone en α étant tertiaire. Comme nous le verrons, cette uréide s'est montrée douée d'une forte activité hypnotique.

I. — PARTIE CHIMIQUE.

1° *Uréide de l'acide α bromo-valérianique normal.*

L'acide valérianique normal a été préparé suivant la technique de Grignard, modifiée par Ivanoff (2). Action de CO^2 sur $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.Mg\ Br$, en opérant à basse température. Décomposition par H^2O. Rendement 78 0/0.

L'uréide a été préparée par la technique habituelle :

1° Bromuration du chlorure d'acide. Le chlorure de bromo-valéryle normal bout à 85-87° 18 mm.; 2° action sur l'urée en élevant un peu la température au B.-M.

Fines aiguilles blanches. Point de fusion 162°.

Analyse. — N, 12gr,49-12gr,52; Br, 35gr,89-35gr,86. — Calculé pour $C^6H^{11}N^2O^2Br$: N 0/0, 12,55; Br 0/0, 35,87.

2° *Uréide de l'acide α bromo-iso-valérianique synthétique.*

La préparation de cette uréide a été décrite dans l'article précédent;

Analyse. — N, 12gr,50-12gr,51; Br, 35gr,87-35gr,82. — Calculé pour $C^6H^{11}N^2O^2Br$: N 0/0, 12,55; Br 0/0, 35,87.

3° *Uréide de l'acide α bromo-méthyl-éthyl-acétique.*

L'acide méthyl-éthyl-acétique a été préparé par l'action successive de l'iodure d'éthyle et de l'iodure de méthyle sur le malonate d'éthyle sodé. Les rendements sont de l'ordre de 52 0/0. Comme MM. Biaise et Marcilly (3), nous sommes loin d'avoir atteint les rendements signalés par Conrad et Bischoff.

Le chlorure de bromo-méthyl-éthyl-acétyle bout à 69°,5 sous 15 mm. L'uréide se prépare sans difficulté;

Fines aiguilles blanches. Point de fusion 132°,5.

Analyse. — N, 12gr,53-12gr,53; Br, 35gr,87-35gr,82. — Calculé pour $C^6H^{11}N^2O^2Br$: N 0/0, 12,55; Br 0/0, 35,87.

4° *Uréide de l'acide bromo-pivalique* $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2Br-C-COOH. \\ CH^3 \end{matrix}$

Nous avons préparé cet acide en partant de l'acide oxypivalique. La synthèse de ce dernier est due à MM. Biaise et Marcilly (4), qui l'ont obtenu en condensant le trioxyméthylène avec le bromo-isobutyrate d'éthyle en présence du zinc et en traitant le produit de la condensation par l'eau :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle Br}{\overset{}{C}}-COOC^2H^5 + Zn = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle Br}{|} \atop Zn}{C}-COOC^2H^5$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle Zn-Br}{C}-COOC^2H^5 + O{=}C\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle H-C-H \atop \displaystyle O-Zn-Br}{C}-COOC^2H^5$$

$$2\left[\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle H-C-H \atop \displaystyle O-Zn-Br}{C}-COOC^2H^5\right] + H^2O$$

$$= 2\left[\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!\underset{\displaystyle CH^2OH}{C}-COOC^2H^5\right] + ZnBr^2 + Zn(OH)^2$$

L'acide oxypivalique se présente sous forme de magnifiques cristaux très solubles dans l'eau, et l'éther; peu solubles dans la ligroïne, fondant à 124°.

MM. Biaise et Marcilly ont obtenu l'acide bromo-pivalique en traitant l'acide oxypivalique par PBr^5 et en décomposant le produit de la réaction par l'eau. Nous avons préféré éthérifier directement la fonction alcoolique par HBr saturé à 0°. On chauffe l'acide avec 15 fois son poids d'HBr saturé en tube scellé pendant 6 h. à

80°, puis pendant 8 h. à 100°. Les tubes sont refroidis dans un bon mélange réfrigérant. Les cristaux sont essorés sur lame de verre, séchés sur plaque poreuse, puis dans le vide sur SO^4H^2 et KOH. L'acide bromo-pivalique est obtenu pur, sous forme de beaux cristaux à aspect saccharoïde, après deux cristallisations dans l'éther de pétrole. Ils fondent à 41° et se conservent sans décomposition.

Le chlorure de l'acide bromo-pivalique a été préparé par l'action du chlorure de thionyle (5 molécules pour une molécule d'acide). Il distille sans décomposition à 55°,2, sous 20 mm.

La préparation de l'uréide présente quelques particularités. On laisse reposer le mélange du chlorure d'acide et de l'urée pendant 24 h. On chauffe ensuite au B.M. Il se forme deux couches, qui petit à petit se confondent par l'agitation du mélange en même temps que se dégage de l'acide chlorhydrique. On continue à chauffer pendant 1 h. et on laisse refroidir. Le mélange reste sirupeux et ne cristallise qu'après avoir été repris par l'eau légèrement carbonatée. L'uréide est obtenue peu après recristallisation dans le toluène.

Aiguilles blanches Point de fusion 93°,5.

Toutes ces uréides sont solubles dans l'alcool chaud, le toluène chaud, le chloroforme, l'éther.

Solubilité des uréides dans l'eau.

Uréide de l'acide	α-bromo-valérianique normal.....	0.833 0/0
—	α-bromo-iso-valérianique.........	1.94
—	α-bromo-méthyl-éthyl-acétique...	5.3
—	bromo-pivalique.................	5.4

Coefficient de partage.

Uréide de l'acide	α-bromo-valérianique normal.....	0.42 0/0
—	α-bromo-iso-valérianique.........	0.95
—	α-bromo-méthyl-éthyl-acétique...	1.98
—	bromo-pivalique.................	2.02

II. — Essais physiologiques.

Nous avons essayé l'action de ces uréides sur les poissons et sur le chien.

1° *Essais sur les poissons.* — En utilisant la technique décrite dans l'article précédent, nous avons obtenu les résultats suivants :

Uréide de l'acide α-bromo-valérianique normal, action à peine sensible.

	1er temps			2e temps	
	m s	m s	m s	m s	m s
Uréide de l'acide α-bromo-iso-valérianique................	1 12	1 21	1 18	1 40	1 37
Uréide de l'acide α-bromo-méthyl-éthyl-acétique.........	0 50	0 48	1 2	1 4	1 8
Uréide de l'acide bromo-pivalique.....................	0 48	0 42		0 57	0 45

L'action de l'uréide de l'acide bromo-pivalique semble être plus rapide que celle de l'acide α-Br-méthyl-éthyl-acétique. En particulier le passage entre le temps du demi-sommeil à l'hypnose est presque imperceptible.

2° *Essai sur le chien.* — Les expériences sur le chien ont été pratiquées comme dans les essais signalés antérieurement. Les uréides ont été introduites par la sonde œsophagienne, émulsionnées dans un julep gommeux. Le brome a été dosé dans les viscères en suivant la méthode de Denigés, Chelle et Damiens.

A. — *Uréide de l'acide α bromo-valérianique normal.*

Un chien de 7 kilos reçoit 2gr,10 de l'uréide. Ce chien ne manifeste aucune titubation, ni aucune hypnose. Au bout d'une heure, il répond aux appels, et se tient sur ses pattes sans difficultés.

L'uréide semble sans aucune action.

On recommence l'expérience au bout de 8 jours. On prélève du sang de 1/2 heure en 1/2 heure. On sacrifie l'animal au bout de 2 heures :

Sang total	480 gr.
Foie	192
Cerveau	49
Cervelet	7
Rein	12

Dosage du brome dons le sang.

Après 30 minutes	12 mgr.
— 60 —	32
— 90 —	48
— 120 —	50

Dosage du brome dans les viscères.

Cerveau	13mgr,7
Substance grise	21
Cervelet;	17

Uréide de l'acide α bromo-iso-valérianique.

Les résultats ont été publiés dans l'article précédent.

Uréide de l'acide α bromo-méthyl-éthyl-acétique.

Un chien de 10kgr,500, reçoit 4gr,50 d'uréide par la sonde. La titubation apparaît en 10 minutes. Somnolence rapide. L'animal s'assoupit profondément au bout de 35 minutes.

L'expérience a été répétée après un repos de 8 jours. L'animal a été sacrifié au bout de 2 h., après des prélèvements de sang de 30 m. en 30 m.

Sang total	620 gr.
Foie	228
Cerveau	69
Cervelet	10

Dosage du brome dans le sang.

Après 30 minutes	....	28 mgr.
— 60 —	....	60
— 90 —	....	94
— 120 —	....	97

Dosage du brome dans les viscères.

Cerveau........................	39 mgr.
Substance grise..................	40,2
Cervelet........................	39

Uréide de l'acide bromo-pivalique.

Un chien de $7^{kgr},300$ reçoit $2^{gr},20$ d'uréide. Très rapidement l'animal titube, a de la peine à se relever. Au bout de 35 minutes, il tombe dans un sommeil profond, qui cède cependant à des appels ou à des chocs. L'animal se relève en chancelant, puis s'assoupit très rapidement, Le sommeil se prolonge pendant près de 12 h. L'animal se réveille sans vomissements et mange de bon appétit.

Une deuxième expérience faite avec un animal différent donne les mêmes résultats.

Dans une troisième expérience on sacrifie l'animal.

Sang total......................	438 gr.
Foie............................	195
Cerveau........................	51
Cervelet........................	8,200

Dosage du brome dans le sang.

Après 30 minutes	....	$28^{mgr},5$
— 60 —	....	61
— 90 —	....	98
— 120 —	....	100

Dosage du brome dans les viscères.

Cerveau........................	43 mgr.
Substance grise..................	48
Cervelet........................	38

CONCLUSIONS

Des expériences précédentes il semble résulter :

1° Dans la série des uréides des acides valérianiques bromées la ramification de la chaîne a une influence manifeste sur les propriétés pharmacodynamiques. L'intensité hypnotique croît parallèlement à cette ramification ;

2° L'uréide de l'acide bromo-pivalique est nettement hypnotique. Or, dans ce corps, le brome ne peut se trouver en α. Le groupement R-CH(Br)-CO-NH-CO-NH^2 n'est donc pas spécifique de la propriété pharmacodynamique (Tiffeneau);

3° Le coefficient de partage croît parallèlement à la ramification de la chaîne et à la puissance hypnotique.

Il nous semble devoir être intéressant d'étendre ces conclusions par l'étude systématique des uréides des autres acides valérianiques bromés, en particulier l'acide valérianique normal et l'acide méthyl-éthyl-acétique. Cette étude fera l'objet d'une publication ultérieure.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) VAN ECKHOUT, *Arch. fur Experiment Pathologie und Pharmakologie*, 1907, t. **57**, p. 338.
(2) IVANOFF, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 287.
(3) BLAISE et MARCILLY, *Bull. Soc. chim.* (3), 1904, t. **31**, p. 113.
(4) BLAISE et MARCILLY, *Bull. Soc. chim.* (3). 1904, t. **31**, p. 317.

(Travail du laboratoire de chimie de la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 18. — Sur l'isorhodéite, produit de réduction de l'isorhodéose; par E. VOTOČEK et F. VALENTIN (*).

(9.12.1927.)

Le présent travail est la continuation des recherches par lesquelles nous nous efforçons de compléter la série méthyl-pentosique, et de contribuer par cela à la connaissance des rapports existant entre la configuration stéréochimique et les propriétés physiques et chimiques des sucres.

La théorie prévoit chez les sucres-alcools de la série méthylpentosique, c'est-à-dire les méthylpentites de structure :

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH$$

le même nombre de stéréoisomères que pour les aldoses correspondants, les méthylpentoses :

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CHO$$

soit 16 formes. Leurs configurations stéréochimiques sont les suivantes :

CH^2OH	CH^2OH	CH^2OH	CH^2OH
H-C-OH	HO-C-H	H-C-OH	HO-C-H
H-C-OH	HO-C-H	HO-C-H	H-C-OH
H-C-OH	HO-C-H	HO-C-H	H-C-OH
H-C-OH	HO-C-H	H-C-OH	HO-C-H
CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
Inconnue	Inconnue	Rhodéite	Fucite

(*) Présenté à la Česká akademie (Académie tchèque des Sciences et des Arts) le 4 mars 1927.

CH^2OH	CH^2OH	CH^2OH	CH^2OH
HO–C–H	H–C–OH	HO–C–H	H–C–OH
H–C–OH	HO–C–H	HO–C–H	H–C–OH
H–C–OH	HO–C–H	HO–C–H	H–C–OH
H–C–OH	HO–C–H	H–C–OH	HO–C–H
CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
Inconnue	Inconnue	Inconnue	Inconnue
CH^2OH	CH^2OH	CH^2OH	CH^2OH
HO–C–H	H–C–OH	HO–C–H	H–C–OH
HO–C–H	H–C–OH	H–C–OH	HO–C–H
H–C–OH	HO–C–H	HO–C–H	H–C–OH
H–C–OH	HO–C–H	H–C–OH	HO–C–H
CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
Inconnue	*l*-Rhamnite	Inconnue	Inconnue
CH^2OH	CH^2OH	CH^2OH	CH^2OH
H–C–OH	HO–C–H	H–C–OH	HO–C–H
H–C–OH	HO–C–H	HO–C–H	H–C–OH
HO–C–H	H–C–OH	H–C–OH	HO–C–H
H–C–OH	HO–C–H	H–C–OH	HO–C–H
CH^3	CH^3	CH^3	CH^3
Inconnue	Inconnuo	Isorhodéite	Inconnue (1)

Jusqu'à présent, on n'en connaissait que la rhamnite (Fischer et Tafel), la rhodéite (Votoček et Bulíř), et la fucite (Votoček et Potmešil). A ces méthylpentites vient s'ajouter un nouveau stéréoisomère, l'isorhodéite que nous avons obtenue dans la réduction à l'amalgame de sodium de l'isorhodéose, l'un des nombreux composants de l'hétéroglucoside convolvuline ou rhodéorétine. Les configurations stéréochimiques des deux sucres sont (Voir les formules page 218).

L'isorbodéite diffère de la rhodéite et de la fucite en ce qu'elle est très peu encline à la cristallisation. En dépit de purifications variées, elle garde la forme sirupeuse. Sous un vide très avancé, elle se laisse distiller sans décomposition. En solution aqueuse, elle se montre faiblement lévogyre, et ce pouvoir rotatoire gauche

(1) Nous venons seulement de la préparer avec M. Mikšić (voir le mémoire suivant).

Isorhodéose	Isorhodéite
CH(O)	CH^2OH
H–C–OH	H–C–OH
HO–C–H	HO–C–H
H–C–OH	H–C–OH
H–C–OH	H–C–OH
CH^3	CH^3

est encore diminué par addition de borax. A la différence de la rhodéite, l'isorhodéite fournit aisément des acétals benzoïques cristallisés. dont l'un contient un, l'autre deux restes benzylidéniques.

Il sera intéressant de voir comment notre nouvelle méthylpentite se comportera vis-à-vis de la bactérie du sorbose. D'après le critérium stéréochimique de M. Bertrand, le nouveau polyalcool devrait résister à l'action oxydante du microbe en question, vu que les oxhydryles situés au voisinage immédiat de la fonction alcool primaire présentent la configuration défavorable :

CH^2OH
H–C–OH
HO–C–H
⋮

Nous espérons pouvoir vérifier la règle de M. Bertrand à l'aide d'une culture de bactérie du sorbose qu'il a eu l'amabilité de nous faire parvenir, ce dont nous le remercions vivement.

Partie expérimentale.

Préparation de l'isorhodéose. — L'acide purgique nécessaire a été préparé à partir de la convolvuline en suivant le procédé décrit en détail dans les travaux antérieurs du premier de nous (2). 321 gr. d'acide purgique sirupeux ont été chauffés avec 4 litres d'eau et 400 gr. d'acide sulfurique concentré, et cela pendant 20 heures au bain-marie bouillant. Après séparation du non-sucre huileux, la solution sucrée acide a été soumise à un traitement répété à l'éther pour en éliminer, autant que possible, les acides organiques mis en liberté lors de l'hydrolyse.

L'acide sulfurique a été précipité d'abord par $Ba(OH)^2$, puis par $PbCO^3$, et la petite quantité de $Pb^{\cdot\cdot}$ entrée en solution a été éliminée par H^2S. Le filtrat sucré, concentré à consistance sirupeuse, et amorcé par un peu d'isorhodéose, cristallisait au bout de quelques heures. Pour isoler les cristaux, la masse a été broyée avec de

(2) Voir p. ex. *D. ch. G.*, 1910, t. **43**, p. 476.

l'alcool à 96 0/0, puis essorée. Ainsi purifié, l'isorhodéose cristallisé montrait $[\alpha]_D = +30°3$, ce qui s'accorde bien avec les valeurs trouvées pour l'isorhodéose dans les travaux antérieurs issus de notre laboratoire.

Réduction de l'isorhodéose. — I. 10 gr. d'isorhodéose cristallisé ont été traités de la manière habituelle, c'est-à-dire en agitant la solution aqueuse du sucre avec de l'amalgame de sodium à 2 1/2 0/0, et en ajoutant de temps à autre de l'acide sulfurique pour maintenir une faible acidité. Lorsque la liqueur avait pratiquement perdu son pouvoir réducteur, elle a été débarrassée de sels et de H^2SO^4 par neutralisation à la soude et précipitations réitérées à l'alcool à 96 0/0. Elle a fini par donner 10 gr. d'un sirop épais d'isorhodéite.

II. 25 gr. d'isorhodéose sirupeux, traités de la manière décrite, ont fourni 12 gr. d'isorhodéite sirupeuse.

Propriétés de l'isorhodéite. — Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le pouvoir rotatoire a d'abord été déterminé sur la masse immobile obtenue en desséchant un sirop épais d'isorhodéite sous un vide avancé : 0gr,939 de substance dissous dans l'eau au volume de 13 cc., présentaient $[\alpha]_D = -8°,3$. Ce pouvoir rotatoire subit un abaissement à $[\alpha]_D = -1°,82$ après addition de 2 gr. de borax. Chauffée dans un vide très avancé d'une trompe à mercure, l'isorhodéite se laisse distiller sans décomposition. Ainsi purifiée, elle montrait un $[\alpha]_D = -9°,7$. L'isorhodéite distillée n'avait pas plus de tendance à cristalliser que le produit non distillé.

Acétals benzoïques de l'isorhodéite. — N'ayant pu obtenir notre sucre-alcool à l'état cristallisé, nous avons tâché de le transformer en un dérivé benzylidène cristallisable, et nous y avons réussi. A la différence de la rhodéite, l'isorhodéite réagit, en effet, aisément avec la benzaldéhyde en présence de H^2SO^4 à 50 0/0. En opérant sur l'isorhodéite non distillée nous obtenions un *dérivé monobenzylidène* (I) qui, après cristallisation dans l'alcool, fondait à 158°. Lorsque, par contre, l'isorhodéite distillée a été traitée par un excès de benzaldéhyde et H^2SO^4 à 50 0/0, il s'est formé un *dérivé dibenzylidène* (II) qui, cristallisé dans l'alcool, fondait constamment entre 196° et 197°.

Pour analyser les deux produits, nous y avons déterminé le nombre de groupes benzylidène en mettant à profit la facile décomposition (avec mise en liberté de benzaldéhyde) par l'acide sulfurique dilué bouillant. Dans un ballon à fractionner, muni d'un réfrigérant ascendant, un poids connu de dérivé benzylidène a été distillé avec de l'acide sulfurique à 5 0/0. Le col du ballon portait un tube à robinet, par lequel on ajoutait de l'eau au fur et à mesure de la distillation. L'allonge du réfrigérant plongeait dans une solution d'acétate de phénylhydrazine. Pour éviter l'oxydation de la benzaldéhyde mise en liberté, un faible courant de CO^2 traversait tout l'appareil.

Corps I : 0gr,2 de substance ont fourni 0gr,1478 de benzylidènephénylhydrazone, ce qui correspond à 80 mgr. de benzaldéhyde. La théorie exige pour le dérivé monobenzylidène 83 mgr., pour le

dérivé dibenzylidène 123 mgr. Le corps I est donc un dérivé **mono**

$$C^6H^{12}O^3 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle CH\text{-}C^6H^5$$

Corps II : $0^{gr},1145$ de matière ont donné $0^{gr},1290$ de benzylidène-phénylhydrazone, soit $69^{mgr},7$ de benzaldéhyde, tandis que le calcul donne pour le dérivé dibenzylidène d'une méthylpentite : $70^{mgr},6$ de benzaldéhyde. On est donc en présence de la dibenzylidène-isorhodéite :

$$C^6H^{10}O \left\{ \begin{matrix} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle CH\text{-}C^6H^5 \\ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle CH\text{-}C^6H^5 \end{matrix} \right.$$

Pouvoir rotatoire du dérivé dibenzylidène : 10 cc. de solution chloroformique, contenant $0^{gr},1996$ de substance, accusaient $[\alpha]_D^{18} = +35°,1$.

(Institut de Chimie organique de l'Ecole Polytechnique tchèque de Prague, Tchécoslovaquie.)

N° 19. — Sur l'épirhamnite, produit de réduction de l'épirhamnose ;

par MM. Emile VOTOČEK et Josip MIKŠIĆ (*).

(9.12.1927.)

Dans la note précédente le premier de nous et M. F. Valentin décrivent l'isorhodéite, nouvelle méthylpentite obtenue par réduction de l'isorhodéose. En vue de compléter la série des méthylpentites, nous avons entrepris la réduction de l'inverse optique de l'isorhodéose, l'épirhamnose ou isorhamnose d'E. Fischer, ce qui nous a donné le sucre-alcool antipode de l'isorhodéite, l'*épirhamnite*. La constitution et la configuration stéréochimique de cette nouvelle méthylpentite découlent de son rapport au sucre initial (I). Elles sont par conséquent données par la formule II :

$$\text{(I)} \quad \begin{matrix} CH(O) \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ CH^3 \\ \text{Épirhamnose} \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ H\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ HO\text{-}C\text{-}H \\ | \\ CH^3 \\ \text{Épirhamnite} \end{matrix} \quad \text{(II)}$$

(*) Présenté à la Česká akademie (Académie tchèque des Sciences et des Arts) le 18 novembre 1927.

et les deux méthypeutites antipodes par les schémas :

Isorhodéite (*d*-Glucométhylite)	Épirhamnite (*l*-Glucométhylite)
CH^2OH	CH^2OH
H-C-OH	HO-C-H
HO-C-H	H-C-OH
H-C-OH	HO-C-H
H-C-OH	HO-C-H
CH^3	CH^3

De même que l'isorhodéite, l'épirhamnite ne montre aucune tendance à cristalliser, malgré le soin apporté à sa purification. En solution aqueuse, le sucre est faiblement dextrogyre. Son pouvoir rotatoire est pratiquement identique à celui de l'isorhodéite, au signe près, bien entendu :

Isorhodéite purifiée par distillation dans le vide...... $[\alpha]_D = -9°7$
Épirhamnite purifiée par voie chimique (voir plus bas). $[\alpha]_D = +9,2$

L'épirhamnite se laisse parfaitement caractériser par son acétal dibenzoïque (F. 196°) qui se sépare aisément même des solutions impures d'épirhamnite, et cristallise avec beaucoup de facilité de ses solutions dans l'alcool à 96 0/0 chaud. Il se forme des aiguilles très fines d'éclat soyeux.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Epirhamnose. — Nous l'avons préparé par l'épimérisation classique de Fischer, c'est-à-dire par chauffage en autoclave d'acide *l*-rhamnonique avec de l'eau et de la pyridine, et réduction ultérieure de la lactone épirhamnonique obtenue. De cette manière, nous avons obtenu 80 gr. d'épirhamnose par kg. de rhamnose. Quant à la cristallisation de l'épirhamnose, nous n'avons pas été plus heureux qu'Emile Fischer : le sucre restait sirupeux malgré une purification plusieurs fois répétée à l'alcool et à l'éther. Il continuait à retenir une petite quantité de sels (d'épirhamnonate de sodium, à ce qu'il paraît). Par suite de cette impureté, le sirop d'épirhamnose (débarrassé de son eau dans le vide) accusait un pouvoir réducteur sensiblement plus faible que le rhamnose (calculé anhydre). Le pouvoir rotatoire de notre épirhamnose a été $[\alpha]_D = -24°5$, valeur qui s'élève à 27°, si les impuretés sont considérées comme de l'épirhamnonate de sodium. Fischer et Herborn avaient trouvé pour leur sucre approximativement $[\alpha]_D = -30°$.

Réduction de l'épirhamnose. — Elle a été effectuée par la méthode

habituelle à l'amalgame de sodium eu milieu aqueux. Exemple du mode opératoire : 20 gr. d'épirhamnose sirupeux dissous dans l'eau et faiblement acidulés par SO^4H^2, ont été traités par des portions successives d'amalgame de sodium à 3 0/0. Pendant les premières 20 heures, on maintenait une faible acidité au moyen de SO^4H^2, plus tard on réduisait en liqueur faiblement alcaline. Lorsque la consommation d'amalgame avait atteint 7 kg. environ (après 25 heures dès le début du traitement), le pouvoir réducteur de la liqueur a disparu. Elle a été débarrassée de SO^4Na^2 de la manière décrite chez l'isorhodéite (voir la note précédente). La précipitation des sels par l'alcool à 96 0/0, a été répétée 4 fois. Ces opérations nous ont donné 16 gr. d'épirhamnite sous forme d'un sirop épais, incolore, qui ne cristallisait pas, même après plusieurs mois.

Acétal benzoïque d'épirhamnite. — Préparation I (faite à Zagreb) : En vue de préparer le dérivé benzylidène maximum, 30 gr. de benzaldéhyde ont été introduits par portions dans une solution de 16 gr. d'épirhamnite sirupeuse et 32 cc. d'acide sulfurique à 50 0/0, en ayant soin d'agiter. Au bout de 10 minutes, l'émulsion se mit à séparer les premiers cristaux. Le mélange réactionnel a été abandonné pendant quelque temps, puis essoré. Les cristaux ont été purifiés par broyage avec un peu de soude caustique à 50 0/0. lavés ensuite d'abord avec de l'eau, puis à l'éther jusqu'à complète disparition d'odeur de benzaldéhyde. Le rendement était de 20 gr. Cristallisé deux fois dans l'alcool bouillant, le corps se séparait en fines aiguilles formant ouate.

Préparation II (faite à Prague) : 7 gr. d'épirhamnite sirupeuse ont été traités par 13 gr. de benzaldéhyde fraîchement distillée et 14 cc. de SO^4H^2 à 50 0/0. L'addition de la première petite portion de benzaldéhyde provoquant déjà une cristallisation partielle, le reste de benzaldéhyde a été ajouté d'un seul coup. Agité et refroidi, le liquide s'est entièrement pris en une masse cristalline de dérivé benzylidène, dont la purification a été effectuée comme plus haut.

Propriétés du dérivé benzylidénique. — C'est un beau corps incolore à éclat soyeux, composé de fines aiguilles. Le point de fusion a été trouvé 193-194° (non corr.) sur le produit I, 196° (non corr.) sur le produit II. Ces chiffres ont été observés pour un chauffage très lent du bain, et qui est admissible grâce au fait que le corps ne se décompose pas à la température de fusion. Le corps est très peu soluble dans l'eau, peu dans l'éther et dans l'alcool froid. L'alcool bouillant le dissout davantage, plus encore le chloroforme.

Pouvoir rotatoire : Produit I : *a*) 0gr,1960 dissous dans $CHCl^3$ et ramenés à 10 cc. montraient $[\alpha]_D^{20} = -32°,33$. *b*) 0gr,2246 de même produit dissous dans le même solv. à 30 cc. accusaient $[\alpha]_D^{20} = -32°14$. Produit II : 0gr,2534 dissous dans $CHCl^3$ au volume de 10 cc. montraient $[\alpha]_D^{20} = -36°,7$.

Analyse élémentaire : 0gr,2651 de substance (produit I) ont donné 0gr,6800 de CO^2 et 0gr,1541 d'eau. Trouvé : C 0/0, 69.95, H 0/0, 6.60. Théorie pour le dérivé monobenzylidène : $C^{13}H^{18}O^5$: C 0/0, 64.41 ; H 0/0, 7.08 ; pour le dérivé dibenzylidène $C^{20}H^{22}O^5$: C 0/0, 70.17 ; H 0/0, 6.43.

Le produit est donc le *dérivé dibenzylidène* d'épirhamnite :

$$C^6H^{10}O \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle CH-C^6H^5 \quad \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \rangle CH-C^6H^5$$

Dosage des groupes benzylidène. — Il a été opéré par le procédé qui a été décrit dans la note précédente relative à l'isorhodéite. La décomposition par l'acide sulfurique à 5 0/0 de 0gr,117 de substance (produit II), a fourni 131mg,5 de benzylidène-phénylhydrazone, ce qui dénote la présence de 2 groupes bensylidène. La théorie pour $C^6H^{10}(O^2CH.C^6H^5)^2$ exige en effet 134 mg. de phénylhydrazone ce qui s'accorde bien avec le poids trouvé. Ce résultat montre donc une fois de plus que le corps représente bien la *dibenzylidène-épirhamnite*.

Par la formation d'un dérivé dibenzylidène l'épirhamnite se rattache à la *l*-sorbite, dont elle possède la configuration stéréochimiqne, et qui, elle aussi, fournit, au maximum, un dérivé dibenzylidène, malgré la présence de 6 oxhydryles dans sa molécule :

Épirhamnite	*l*-Sorbite
CH^2OH	CH^2OH
HO-C-H	HO-C-H
H-C-OH	H-C-OH
HO-C-H	HO-C-H
HO-C-H	HO-C-H
CH^3	CH^2OH

Epirhamnite. — Elle a été régénérée de son acétal dibenzoïque en opérant comme suit : 10 gr. de produit I ont été chauffés à reflux au bain-marie avec 50 cc. d'alcool et 500 cc. d'acide sulfurique à 5 0/0. Après 1 heure de chauffe, l'acide sulfurique a été éliminé par un traitement successif à $Ba(OH)^2$ et CO^2. Le filtrat, décoloré par du noir animal, a été concentré à consistance sirupeuse, puis extrait à l'alcool absolu bouillant. La solution alcoolique a été évaporée à nouveau, et le résidu sirupeux épuisé une nouvelle fois à l'alcool absolu. Les mêmes opérations ont été répétées encore deux fois. Il restait un épais sirop incolore qui, même après un séjour de deux mois au dessicateur ne montrait pas la moindre tendance à cristalliser. Le produit possédait un goût amer, était très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, et même dans un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther.

Analyse élémentaire : Bien que effectuée sur l'épirhanmite non cristallisée (le sirop immobile résultant après un long séjour au

dessiccateur), elle a fourni des chiffres très voisins de ceux qu'exige la théorie pour une méthylpentite : 0gr,2231 de matière ont donné 0gr,3542 de CO^2 et 0gr,1677 d'eau, soit C 0/0, 43.24 ; H 0/0, 8.40. Calculé pour $C^6H^{14}O^5$: CO 0/0, 43.37 ; H 0/0, 8.43.

Pouvoir rotatoire : Une solution aqueuse renfermant dans 15 cc. 1gr,4662 d'épirhamnite a donné $[\alpha]_D^{20} = +9°,18$. Cette valeur est suffisamment d'accord avec celle qui a été trouvée par le premier de nous et M. Valentin, pour le pouvoir rotatoire du sucre-alcool antipode, l'isorhodéite (purifiée par distillation dans le vide) : $[\alpha]_D = -9°,7$.

(Institut de Chimie organique de l'Ecole polytechnique tchèque de Prague (Tchécoslovaquie) et Institut de Chimie à la Faculté de Médecine de l'Université de Zagreb (laboratoire Bnhanovie) (Yougoslavie.)

N° 20. — La réaction des isonitriles et de l'acide cyanhydrique avec le bromure de phénylmagnésium ; par Henry GILMAN et L. C. HECKERT.

(27.10.1927.)

INTRODUCTION.

Dans les réactions comportant l'emploi des halogénures organomagnésieus, il est fréquemment nécessaire de caractériser les composés intermédiaires en remplaçant le groupement -MgX par un autre, avant l'hydrolyse, afin de préparer un composé qui soit facile à identifier. Plusieurs composés ont été employés dans ce but, et particulièrement le sulfate diéthylique (1). Antérieurement, les applications des sulfates alcoyliques ont été limitées exclusivement aux réactions dans lesquelles les groupements R et -MgX s'ajoutent à des parties différentes de la molécule Gilman, Adams et Parker (2) ont montré que les composés RMgX s'ajoutent aux composés diazoïques aliphatiques (comme le diphényl-diazométhane $(C^6H^5)^2CN^2$) et aux azides (comme l'azide benzylique $C^6H^5CH^2N^3$) d'une façon telle que les groupements R et -MgX sont attachés au même élément : à savoir, l'atome d'azote terminal.

Pour déterminer le degré de confiance que l'on peut avoir dans les réactifs de « fixation » comme le sulfate diéthylique avec des composés pour lesquels l'addition a lieu seulement sur un seul

(1) GILMAN et FOTHERGILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, t. 50. On peut retrouver les références antérieures, ayant trait aux sulfates alcoyliques, à l'aide de ce mémoire.

(2) Ce mémoire a été présenté a une réunion de la Société Chimique Américaine, qui a eu lieu à Baltimore, en avril 1925. Un extrait de ce mémoire a paru dans *Science*, t. 61, p. 493; 1925. Le mémoire entier sera publié plus tard. Il faut mentionner ici un travail antérieur de ZERNER (*Monatsh.*, t. 34, p. 1609; 1913) dans lequel il émet l'idée que les composés diazoïques aliphatiques ont une structure à chaîne ouverte avec un atome d'azote terminal monovalent.

élément, nous avons étudié la réaction du bromure de phénylmagnésium avec les isonitriles et l'acide cyanhydrique. Sachs et Lœvy (3) ont obtenu de la benzaldéhyde après hydrolyse du produit de la réaction de l'isonitrile méthylique avec le bromure de phénylmagnésium. Ils ont admis les réactions suivantes :

$$CH^3N=C + C^6H^5MgBr \rightarrow CH^3N=C\begin{cases} C^6H^5 \\ MgBr \end{cases} \xrightarrow{(HOH)}$$

$$CH^3N=C\begin{cases} C^6H^5 \\ H \end{cases} \xrightarrow{(HOH)} C^6H^5CHO + CH^3NH^2 \ldots \qquad (1)$$

Par conséquent, cette réaction paraissait convenir tout à fait bien pour ce que nous voulions faire, d'autant plus que l'addition des deux groupements phényle et -MgBr a lieu sur l'atome de carbone bivalent. De plus, comme on admet que dans les formules habituelles de l'acide cyanhydrique il y a un peu de la forme isonitrile en équilibre avec la forme cyanure, nous avons introduit cet acide dans notre étude actuelle. Les isonitriles suivants ont été étudiés : isonitriles méthylique, éthylique, butylique tertiaire et *p*-tolylique.

Les résultats ont été, en somme, très déconcertants. Premièrement, l'isonitrile méthylique est le seul qui donne un peu de benzaldéhyde avec le bromure de phénylmagnésium. Deuxièmement, la quantité de benzaldéhyde formée dans cette réaction est extrêmement faible. Troisièmement, on n'a obtenu aucun résultat satisfaisant avec les divers réactifs employés pour « fixer » le groupement -MgX.

Il n'est pas difficile d'expliquer de mauvaises réactious avec les isonitriles à cause de leur grande tendance à subir des changements profonds comme la polymérisation. De tels changements ont lieu à un degré variable dans des conditions particulières, telles qu'un refroidissement rapide. A part le prix coûteux et l'odeur désagréable des isonitriles, la réaction est sans valeur pour des besoins synthétiques. Même s'il était possible de stabiliser les isonitriles, la réaction serait toujours d'une application très limitée, car contrairement à ce que prédisaient Sachs et Lœvy (3) que la réaction aurait lieu probablement avec d'autres isonitriles, nous n'avons obtenu des résultats positifs qu'avec l'isonitrile méthylique. Les isonitriles ne paraissent réellement pas être suffisamment réactifs envers le bromure de phénylmagnésium, car, dans quelques cas, on a récupéré une quantité considérable d'isonitriie lorsqu'on employait un excès du réactif de Grignard. Nous n'avons pas employé d'autre composé RMgX, en partie parce que le bromure de phénylmagnésium a été le seul employé par Sachs et Lœvy.

Il est peut-être possible que les composés RMgX soient euxmêmes la cause des transpositions des isonitriles. Grignard et

(3) Sachs et Lœvy, *D. ch. G.*, t. 37, p. 874; 1904.

ses collaborateurs (4), au sujet d'une étude très complète de la réaction du cyanogène et des halogénures du cyanogène ont émis l'idée de réarrangements comportant un équilibre tantomérique entre les formes cyanure et isonitrile. Avec le chlorure de cyanogène, par exemple, la forme cyanure ($Cl-C\equiv N$) donnera des composés RCN, et la forme isonitrile ($Cl-N=C$) des composés RCl qu'ils ont obtenus. De tels réarrangements, cependant, ne comportent pas nécessairement l'interconversion des composés RCN en les RNC, car les composés RCN qu'ils ont obtenus (avec les composés RX) ne contiennent pas de composés RNC. Nous n'avons pas trouvé de cétones dans les produits de la réaction, et ces cétones auraient dû résulter de la réaction normale entre RMgX et les composés RCN.

A cause des résultats obtenus, il est difficile d'évaluer l'exactitude des réactions (I) proposées par Sachs et Lœvy.

Si le carbone est bivalent dans l'isonitrile méthylique, le composé intermédiaire $CH^3N=C{<}^{C^6H^5}_{MgBr}$ devrait fixer une autre molécule de RMgX d'autant plus qu'une telle addition a généralement lieu avec les aldéhyde- et cétone-imines On n'a pas décelé de tels composés d'addition, en partie à cause de l'activité limitée de quelques isonitriles (qui est montrée par leur récupération en quantités appréciables même en présence d'un gros excès de bromure de phénylmagnésium) et en partie à cause de la formation de produits de polymérisation goudronneux des isonitrlles. La formation de benzaldéhyde n'est pas une preuve non équivoque de la bivalence du carbone, car il est concevable que le composé intermédiaire de $CH^3N\equiv C$, à savoir $CH^3N\equiv C(MgBr)C^6H^5$ puisse s'hydrolyser pour donner de la méthylamine et de la benzaldéhyde. La seule évidence en faveur de cette dernière interprétation est la formation d'une petite quantité d'une amine secondaire lorsque le composé intermédiaire de l'isonitrile méthylique et du bromure de phénylmagnésium est traité par le sulfate diéthylique. Ceci, toutefois, n'est pas très concluant car la formation de l'amine secondaire peut être due à l'action éthylante de snlfate d'éthyle *postérieure* à l'hydrolyse. Si le groupement -MgX était fixé au carbone, conformément à la réaction (1), il serait raisonnable d'espérer qu'il pourrait être remplacé par un groupement éthyle lors du traitement par le sulfate diéthylique, car un travail antérieur a montré qu'un tel remplacement a lieu avec un groupement -MgX attaché à un atome de carbone non saturé.

(4) Un exposé des aspects théoriques du problème est contenu dans des mémoires de Grignard, Bellet et Courtot (*Ann. chim.*, (9), t. 4, p. 28; 1915 et (9), t. 12, p. 364; 1919). Un mémoire plus récent a été publié par Grignard et Perrichon (*ibid.* (10), t. 5, p. 5; 1926). Les travaux faits par d'autres sur la réaction du cyanogène et des halogénures de cyanogène avec les composés RMgX sont essentiellement des adaptations du premier travail de Grignard.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide cyanhydrique. — Un excès d'acide cyanhydrique, préparé d'après la méthode de Ziegler (5), a été ajouté à 0,4 molécule de bromure de phénylmagnésium dans une solution éthérée bien agitée, refroidie dans un mélange réfrigérant. Il se forme d'abord une couche blanchâtre puis le produit de la réaction presque solidifié. Après un court repos, ce produit est hydrolysé par l'acide sulfurique glacé. L'hydrolyse est accompagnée d'une réaction violente et dégagement d'ac. cyanhydrique. La couche éthérée traitée de la façon habituelle donne un rendement en benzène de 72 0/0, un peu de diphényle, mais il ne se forme ni benzaldéhyde, ni acide benzoïque. On n'a pas obtenu non plus de benzaldéhyde dans d'autres essais faits de la façon suivante : 1° lorsqu'on emploie de l'acide cyanhydrique liquide dans l'éther au lieu du gaz; 2° lorsqu'on intervertit l'ordre d'addition; 3° lorsqu'on fait bouillir la solution à reflux ; et 4° lorsqu'on emploie un gros excès de bromure de phénylmagnésium.

Dans une expérience, on a traité 0,4 molécule de bromure de phénylmagnésium par un excès d'acide cyanhydrique, puis on a laissé reposer le mélange environ 30 minutes à la température ordinaire; on a alors ajouté peu à peu 0,4 molécule de chlorure de benzoyle dans l'éther en agitant. A part une légère ébullition au début, la plus grande partie du chlorure de benzoyle a été ajoutée sans réaction apparente. En conséquence, on a laissé le mélange une nuit à la température ordinaire, puis on a fait bouillir tout le jour suivant. Le mélange prend peu à peu une teinte jaune, puis devient brun foncé. Lorsqu'on traite les produits de l'hydrolyse par l'hydrazine ou la semicarbazide, on n'obtient aucune réaction indiquant la présence d'un composé carbonyle. Un résidu goudronneux obtenu après entraînement à la vapeur fournit une petite quantité d'acide benzoïque lorsqu'on l'extrait à l'eau chaude, mais la plus grande partie paraît intraitable, et ne présente pas la moindre tendance à la cristallisation même après être restée 8 mois dans un dessiccateur.

Le chlorure de benzyle a été employé dans une autre expérience pour caractériser le composé intermédiaire en remplaçant le groupement -MgBr par un radical benzyle. Le mélange a été traité exactement de la même façon que dans le cas du chlorure de benzoyle. Par hydrolyse, il se dégage de l'acide cyanhydrique et le mélange donne aussi environ 50 0/0 de benzène, 40 0/0 de chlorure de benzyle et de petites quantités d'alcool benzylique et de diphényle.

Isonitrile méthylique. — On ajoute 5 ou 0,16 molécule d'isonitrile méthylique en solution dans 35 cc. d'éther à 0,2 molécule de bromure de phénylmagnésium contenu dans un flacon à 3 tubulures muni d'un réfrigérant ascendant, d'un entonnoir à décantation et d'un agitateur et placé dans un mélange réfrigérant. Il se forme un précipité blanc grisâtre et la solution qui était primitive-

(5) ZIEGLER, *Organic Syntheses*, t. 7, p. 50; 1927.

ment claire devient jaune puis brun rouge. On abandonne la solution pendant la nuit en la réchauffant peu à peu jusqu'à la température de la pièce. Le lendemain. la solution est colorée en brun très foncé. Quelques cristaux sur les parois du flacon sont brun jaunâtre, et à la surface, là où ils ont été exposés à l'air, ils ont une coloration brun-rouge foncé. Le mélange, sentant fortement l'isonitrile, est refroidi dans la glace, puis hydrolysé par l'acide chlorhydrique dilué. On le ramène à la température ordinaire, et finalement on le fait bouillir pour hydrolyser l'isonitrile qui ne se serait pas transformé. Les deux couches sont séparées; la couche éthérée est distillée au bain-marie, et le résidu entraîné à la vapeur. La couche huileuse du distillat, ayant une odeur de benzaldéhyde, est extraite par le bisulfite de sodium. La décomposition par le carbonate de sodium et l'extraction par l'éther donnent une goutte de benzaldéhyde, dont on a vérifié l'identité par la détermination du point de fusion d'un mélange de la semi-carbazone avec un échantillon authentique de la semicarbazone de la benzaldéhyde.

Dans une autre experience, on a ajouté 0,22 molécule d'isonitrile méthylique à 0,4 molécule de bromure de phénylmagnésium. Cette fois, on a fait passer dans le flacon un courant d'hydrogène pur et sec. Après avoir laissé le mélange reprendre la température du laboratoire et avoir agité pendant 3 heures, on le refroidit et on ajoute à la solution refroidie 0,4 molécule de sulfate diéthylique. Il se produit probablement une réaction comme le montre la légère ébullition qui se produit pendant l'addition du sulfate diéthylique. Après avoir laissé le mélange pendant une nuit, on le fait bouillir au bain-marie pendant 6 heures, puis on le refroidit et on l'hydrolyse par l'acide sulfurique glacé. La couche éthérée est entraînée à la vapeur et, du distillat, on a extrait, à l'aide du bisulfite de sodium, un peu moins de 1 cc. de benzaldéhyde. L'huile insoluble dans le bisulfite de sodium ne donne pas la réaction d'une aldéhyde ou d'une cétone avec la phénylhydrazine. L'extrait aqueux contenant les sels de magnésium est distillé jusqu'à ce qu'on ait recueilli 25 cc. et ce distillat donne une réaction positive pour l'acide formique. Le résidu est alors rendu fortement alcalin par la soude et distillé de nouveau, le distillat étant recueilli dans l'acide chlorhydrique dilué. Le benzène-sulfo-chlorure montre que ce distillat contient un peu d'amines primaire et secondaire. Il est très probable que l'amine primaire, ainsi que l'acide formique, proviennent de l'hydrolyse de l'isonitrile méthylique non employé. L'amine secondaire peut résulter de l'alcoylation de l'amine primaire par le sulfate diéthylique.

Isonitrile éthylique. — Une expérience avec 5^{gr},5 ou 0,1 molécule d'isonitrile d'éthyle et 0.06 molécule de bromure de phénylmagnésium a été conduite exactement de la même façon que celle avec l'isonitrile méthylique. Ou a observé pratiquement les mêmes phénomènes que dans les expériences avec l'isonitrile méthylique, mais on n'a pas obtenu de benzaldéhyde après hydrolyse.

Dans une autre expérience on a ajouté 7^{gr},6 ou 0,14 molécule d'isonitrile éthylique à 0,2 molécule de bromure de phénylmagné-

sium refroidi jusqu'à solidification par immersion dans un mélange de neige carbonique et d'acétone. On laisse le mélange se réchauffer jusqu'à commencement de fusion de façon à pouvoir bien l'agiter. Il se sépare deux couches : une couche noire, visqueuse, presque solide au fond, et l'autre claire. presque incolore à la surface. Le mélange est refroidi de nouveau et abandonné pendant trois heures et demie, au bout desquelles il se forme toujours deux couches, la couche inférieure ayant une consistance de gomme. On a prélevé une petite portion de cette couche inférieure et on l'a décomposée par l'acide chlorhydrique glacé; il se forme une solution qui sent fortement l'isonitrile. Le tube étant toujours plongé dans le mélange réfrigérant, on ajoute 0,12 molécule de chlorure de benzoyle dans 20 cc. d'éther, et le mélange est agité pendant 15 minutes jusqu'à ce que le goudron devienne presque solide.

Le mélange est abandonné pendant une nuit, et réchauffé peu à peu jusqu'à la température ordinaire. Le matin, le solide a presque entièrement disparu et la solution marron très foncé contient beaucoup de goudron. Un peu de sel cristallisé blanc s'est déposé sur les parois du ballon et le mélange sent fortement l'isonitrile. Après refroidissement par un mélange de glace et de sel, on a hydrolysé par une solution de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque. La filtration donne 5 gr. de goudron. La couche éthérée est séparée et après ébullition avec la soude, on n'a obtenu ni acide benzoïque, ni acide benzilique. Par évaporation de la couche éthérée, on obtient du triphénylcarbinol avec un rendement de 39 0/0. Le triphénylcarbinol obtenu dans cette expérience et dans les autres expériences citées est produit sans aucun doute par une réaction entre le chlorure de benzoyle et le bromure de phénylmagnésium, et les rendements élevés en triphénylcarbinol nous incitèrent à faire l'étude de cette réaction particulière, étude dont les résultats seront publiés ultérieurement. Nous n'avons pas obtenu de benzaldéhyde.

Isonitrile butylique tert. — Il n'y a aucun signe visible de réaction lorsqu'on ajoute 0,12 molécule d'isonitrile butylique *tert.* à une solution éthérée de 0.12 molécule de phénylmagnésium bien agitée et refroidie à -18°. L'addition a été prolongée pendant une durée de 3 heures, puis le mélange a été agité pendant 4 heures. Au mélange, on a ajouté 0,12 molécule de chlorure de benzoyle et, après un repos de plusieurs heures et une ébullition de 20 minutes, le mélange a été refroidi et hydrolysé par une solution glacée de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque. En faisant le traitement habituel, on a obtenu $1^{gr},6$ de benzamide, 23,7 0/0 de triphénylcarbinol et une petite quantité de benzophénone.

Dans une expérience correspondante, on a fait bouillir le mélange d'isonitrile butylique *tert.*, le bromure de phénylmagnésium et chlorure de benzoyle pendant 2 heures. Pendant l'ébullition, il se produisit une violente réaction et le mélange devint presque complètement solide. L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique glacé a donné un produit qui contenait de l'acide formique et de la butylamine tert. L'amine lorsqu'on la traite par le benzène-sulfochlo-

rure donne un composé qui fond à 78°. Ce composé est très probablement la benzènesulfonamide de butyle *tert.*, car on n'a pas obtenu de dépression du point de fusion lorsqu'un échantillon préparé en traitant l'amine obtenue par hydrolyse de l'isonitrile butylique *tert.* pur avec le benzènesulfochlorure. En plus, on a obtenu 4gr,9 d'acide benzoïque et un rendement de 54,5 0/0 en triphénylcarbinol. Si l'on peut juger sur les grandes quantités de butylamine tert. et de triphénylcarbinol obtenues, il est évident qu'il n'y a qu'une très faible ou même pas de réaction du tout entre l'isonitrile et le réactif de Grignard, et que la réaction violente pendant l'ébullition est due à la formation du triphénylcarbinol à partir du chlorure de benzoyle et du bromure de phénylmagnésium.

Dans une troisième expérience, on a traité 0,12 molécule d'isonitrile butylique *tert.* par 0,2 molécule de bromure de phénylmagnésium afin d'avoir un grand excès du composé RMgX. Après ébullition, avec agitation pendant 4 heures et demie, le mélange vert-jaune est hydrolysé avec une solution de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque. En traitant les produits de l'hydrolyse, on récupère 30 0/0 de l'isonitrile, mais on ne voit pas trace de benzaldéhyde. Même après avoir laissé l'isonitrile en contact avec un très gros excès (environ 5 pour 1) de bromure de phénylmagnésium pendant 2 mois, on récupère de l'isonitrile non transformé. Cette réaction ne fut pas conduite jusqu'au bout, et l'isonitrile a été simplement identifié par son odeur caractéristique.

Isonitrile p-tolylique. — On a ajouté 0,05 molécule d'isonitrile *p*-tolylique à 0,1 molécule de bromure de phénylmagnésium refroidi à —18°. Après avoir agité le mélange brun-rougeâtre et légèrement résineux pendant 10 minutes, on ajoute 0,1 molécule de chlorure de benzoyle. On continue l'agitation pendant 3 heures, et, après avoir abandonné le mélange pendant une nuit, on l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué. La couche éthérée donne une petite quantité de *p*-toluidine. Le résidu goudronneux, qui constitue la portion principale du produit de la réaction, donne un peu de benzo-*p*-toluidide. Il est tout à fait probable que la toluidine et la toluidide doivent leur formation à l'hydrolyse de l'isonitrile non transformé en présence du chlorure de benzoyle. Il est possible que la benzo-*p*-toluidide puisse résulter d'une réaction entre le chlorure de benzoyle et $CH^3C^6H^4N{\equiv}CC^6H^5$. Si cela était, on pourrait penser obtenir

$$\underset{\displaystyle \mathrm{MgBr}}{\underset{|}{CH^3C^6H^4N}}{\equiv}CC^6H^5$$

un peu d'aldéhyde ou de cétone par hydrolyse, mais on en a pas décelé.

Résumé.

Les isonitriles donnent une réaction nettement limitée avec le bromure de phénylmagnésium. Seul l'isonitrile méthylique donne de la benzaldéhyde (avec un rendement très faible) et ceci n'est pas une preuve non équivoque de la bivalenee du carbone.

Ames, Iowa. U.S.A.

N° 21. — Addition à la note 144, p. 1443, t. 41, du *Bulletin*; par M. BOURGUEL.

(18.12.1927.)

1° Par suite d'un oubli à l'impression, il faut ajouter que les courbes de la page 1417 correspondent : la courbe n° 1 à la réduction totale du cyclohexylpropine vrai $C^6H^{11}CH^2$-C≡CH, la courbe n° 2 à celle du tolane;

2° On me communique un insuccès dans la préparation du palladium colloïdal telle que je l'ai décrite, p. 1444, t. 41, du *Bulletin*. L'insuccès semble dû à l'amidon utilisé. Les amidons que j'ai employés étaient des amidons quelconques vendus en poudre par le commerce, ils dérivaient probablement du blé ou de la pomme de terre. L'amidon de riz ne permet que difficilement la production de solutions stables à la concentration de 1 gr. de métal par litre. Il semble que la stabilité soit d'autant meilleure que l'amidon initial est à plus gros grains, mais je ne puis encore faire état des résultats rencontrés dans l'étude du catalyseur du point de vue colloïdal.

N° 22. — Sur l'hydrogénation catalytique des oximes et leur transformation en β-hydroxylamines; par G. VAVON et KRAJCINOVIC.

(9.12.1927.)

L'hydrogénation catalytique des oximes conduit le plus souvent aux amines correspondantes, primaires, secondaires ou même tertiaires.

Mailhe (1), par le nickel et à une température comprise entre 180 et 220°, obtient avec les oximes, l'amine primaire, l'amine secondaire et parfois un peu d'amine tertiaire, avec production corrélative d'ammoniaque.

Paal et Gerum (2), à l'aide du palladium colloïdal, hydrogènent la benzaldoxime, en solution hydroalcoolique, en un mélange de benzylamine, dibenzylamine, aldéhyde benzoïque et ammoniaque.

Rosenmund et Pfankuch (3) obtiennent presque uniquement l'amine primaire, en hydrogénant l'acétate de la benzaldoxime, en solution acétique, par le palladium précipité sur sulfate de baryte.

En étudiant l'hydrogénation des oximes en milieu hydroalcoolique par le palladium colloïdal, Gulevitch (4) a constaté que les oximes de l'acétylacétate d'éthyle, de l'acétone, de la méthyléthylcétone, de l'acétophénone, de la dibenzylcétone ne donnent aucune réaction; l'oxime de la benzophénone donne la benzhydrylamine : l'oxime de l'aldéhyde benzoïque, un mélange de benzylamine et dibenzylamine; les oximes des aldéhydes éthylique et propylique, les amines tertiaires correspondantes.

(1) MAILHE, *C. R.*, 1905, t. 140, p. 1691; t. 141, p. 113.
(2) PAAL et GERUM, *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 1559.
(3) ROSENMUND et PFANKUCH, *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 2258.
(4) GULEVITCH, *D. ch. G.*, 1924, t. 57, p. 1645.

Dans tous ces travaux, les corps obtenus sont donc des amines.

Toutefois, en opérant dans des conditions différentes, l'on a pu saisir des corps intermédiaires entre l'oxime et l'amine.

Mignonac (5), par le nickel à froid en milieu liquide, a transformé les cétoximes en cétimines par hydrogénation limitée.

L'un de nous a montré, en collaboration avec M. Berton (6), que l'oxime de la cyclohexanone hydrogénée par le noir de platine, en solution hydroalcoolique et *en présence d'acide chlorhydrique*, donne la β-cyclohexylhydroxylamine d'après l'équation :

$$C^6H^{10}{=}NOH + H^2 = C^6H^{11}NHOH$$

Cette réaction semble générale pour les cétoximes cycliques. Elle a, en effet été vérifiée sur les oximes des cyclohexanones et cyclopentanones monosubstituées suivantes : *o*-méthyl- (6), o-propyl- (7), o-isopropyl- (8), *p*-isopropyl- (9) cyclohexanones, des propyl- (7) et isopropyl-(7)-cyclopentanones.

Le présent travail, dans lequel nous nous sommes proposés de voir si cette réactiou avait lieu avec les cétoximes d'autres séries et avec les aldoximes, nous a conduit aux conclusions suivantes :

En série grasse, les cétoximes (dipropylcétone, méthyl-isobutylcétone) donnent les β-hydroxylamines primaires correspondantes. Au contraire les aldoximes (aldéhyde isovalérique, œnanthol) conduisent aux hydroxylamines secondaires avec formation d'ammoniaque :

$$2RCH{=}NOH + 6H = \begin{matrix} RCH^2 \\ RCH^2 \end{matrix}\!\!>\!NOH + H^2O + NH^3$$

Ces hydroxylamines primaires et secondaires sont obtenues avec d'excellents rendements.

En série aromatique les résultats sont qualitativement les mêmes, mais les rendements en hydroxylamines secondaires à partir des aldoximes (aldéhyde benzoïque, pipéronal) sont médiocres ; les rendements en β-hydroxylamines primaires à partir des cétoximes sont mauvais pour l'acétophénone, nuls pour la benzophénone ; dans ces derniers cas le produit d'hydrogénation étant surtout l'amine primaire.

Il semble que la protection apportée par l'acide chlorhydrique contre une hydrogénation ultérieure de l'hydroxylamine en amine, s'atténue à mesure que le radical attaché à l'azote prend un caractère négatif plus marqué, c'est-à-dire à mesure que diminue la basicité de l'hydroxylamine formée.

Comment interpréter la différence des résultats obtenus à partir des aldéhydes et des cétones ?

On sait depuis les travaux de Bamberger (10), puis de Gatter-

(5) Mignonac, *C. R.*, 1920, t. 170, p. 936.
(6) Vavon et Berton, *Bull.*, 1925, t. 37, p. 296.
(7) Travaux inédits.
(8) Vavon et Callier, *Bull.*, 1927, t. 41, p. 357.
(9) Vavon et Callier, *Bull.*, 1927, t. 41, p. 677.
(10) Bamberger, *D. ch. G.*, 1894, t. 27, p. 1556.

mann (11), que la benzaldéhyde se condense molécule à molécule avec les β-hydroxylamines en donnant par élimination d'une molécule d'eau, des produits pour lesquels Angeli (12) a proposé la formule $R-\overset{\overset{O}{\|}}{N}=CH-C^6H^5$ et auxquels Pfeiffer (13) a donné le nom de *nitrones*, pour rappeler certaines analogies qu'ils présentent avec les cétones. L'hydrogénation des aldoximes donne vraisemblablement l'hydroxylamine primaire qui se condense aussitôt avec l'aldéhyde libre (*a*) pour donner la nitrone, laquelle s'hydrogène ensuite pour son propre compte en β-hydroxylamine secondaire :

$$RCH=NOH + H^2 = RCH^2NHOH$$

$$RCH^2NHOH + RCHO = RCH^2-\overset{\overset{O}{\|}}{N}=CH-R + H^2O$$

$$RCH^2-\overset{\overset{O}{\|}}{N}=CH-R + H^2 = \begin{matrix} R-CH^2 \\ R-CH^2 \end{matrix}\!\!>N-OH$$

Nous avons en effet vérifié directement que cette condensation se fait facilement avec les aldéhydes, tandis qu'elle n'a pas lieu, ou ne se fait que lentement avec les cétones.

En résumé : *l'hydrogénation, par le noir de platine, des oximes en milieu hydroalcoolique chlorhydrique constitue un excellent procédé de préparation des β-hydroxylamines primaires à partir des cétoximes de série grasse et de série cyclique, ainsi que des β-hydroxylamines secondaires à partir des aldoximes de série grasse.*

Partie expérimentale.

Oxime de la dipropylcétone $C^3H^7-C\!\!<\!\!\begin{matrix} NOH \\ C^3H^7 \end{matrix}$.

L'hydrogénation a été faite pour l'oxime de la dipropylcétone, comme pour les suivantes, avec le noir de platine dans l'alcool aqueux à 70 0/0, en présence d'acide chlorhydrique, à raison d'une molécule d'acide pour une molécule d'oxime.

Dans le cas présent, l'hydrogénation est relativement facile : ainsi 15 gr. d'oxime dissous dans 100 cc. de solvant en présence de 2 gr. de platine ont fixé 2800 cc. d'hydrogène, soit une molécule, en une heure et demie (*b*).

(11) Gattermann, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 3040.
(12) Angeli, *R. A. L.* (2), 1909, t. 18, p. 10.
(13) Pfeiffer, *Annalen*, 1916, t. 411, p. 88.
(*a*) En présence d'acide chlorhydrique, l'oxime est partiellement décomposée ; il y a équilibre entre l'oxime, le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'eau.
(*b*) La vitesse d'hydrogénation est du même ordre de grandeur pour les autres cétoximes de série grasse ou cyclique (non substituées en α), mais elle est plus faible dans le cas de l'oxime de l'acétophénone et encore plus faible pour celle de la benzophénone.
Les aldoximes grasses ou aromatiques s'hydrogènent plus vite que les cétoximes grasses ou cycliques.

La réaction terminée, on décante la solution et l'on précipite la base formée par addition de sonde aqueuse.

Cette base se précipite sous forme huileuse et se prend eu masse au bout de quelques heures. Après cristallisation dans i'alcool aqueux, elle se présente sous forme d'aiguilles soyeuses fondant à 52° très solubles dans l'alcool. Elle est peu stable, abandonnée à l'air pendant une quinzaine de jours elle se transforme complètement en un liquide jaunâtre.

Elle réduit la liqueur de Fehling à Iroid.

On peut la titrer acidimétriquement en présence d'hélianthine.

Le mode d'obtention, le titrage et l'analyse montrent que cette base est l'heptyl-4-β-hydroxylamine $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^3H^7}{C^3H^7}\!>\!CH\text{-}NHOH$.

Poids moléculaire. — Subst , 0gr,169; HCl, *n*/10, 12cm³,7. — P. M. Trouvé : 133. — Calculé : 131.

Analyse (a). — Subst., 0gr,1368; CO^2, 0,3322; H^2O, 0,1601. — Trouvé : C 0/0, 64,23,H 0/0,13. — Calculé pour $C^7H^{17}ON$: C 0/0, 64,12 ; H 0/0, 12,97.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,2951 ; vol. d'azote, 27cc,87. T = 15°, P = 761. Trouvé : N 0/0, 10,98. — Calculé pour $C^7H^{17}ON$: N 0/0, 10,69.

Oxalate acide $CO^2H\text{-}CO^2H, (C^3H^7)^2\text{-}CH\text{-}NHOH$.

On le prépare en ajoutant molécule à molécule uue solution aqueuse d'acide oxalique à une solution alcoolique de la base. Après concentration et refroidissement on obtient un solide qu'on purifie par cristallisation dans le benzène, puis dans le mélange d'alcool et d'éther.

Il se présente sous forme de fines aiguilles brillantes, fondant à 115°, très solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'éther.

Cet oxalate est acide à la phtaléine par ses 2 fonctions, ce qui permet d'en déterminer le poids moléculaire par la soude titrée.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,4597 ; vol. de soude, *n*/10, 41cc,9. — Trouvé : P. M. 220. — Calculé : 221.

Heptyl-4-benzal-nitrone $(C^3H^7)^2CH\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}{=}CHC^6H^5$.

Nous avons vérifié que la cycloheptyl-4-β-hydroxylamine donne bien une nitrone avec l'aldéhyde benzoïque. il suffit, par exemple, de mettre l'oxalate de l'hydroxylamine et l'aldéhyde en solution hydroalcoolique en présence de bicarbonate de soude et d'abandonner jusqu'au lendemain.

La réaction terminée, on précipite par l'eau, on extrait à l'éther. L'éther évaporé laisse un solide qui, après cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, fond à 53-54°. Ce corps est très soluble dans l'alcool et l'éther, moins soluble dans l'éther de pétrole.

Analyse. — Subst., 0gr,1346; CO^2, 0,3794; H^2O, 0,1166. Trouvé : C 0/0, 76,87 ; H 0/0, 9,61. — Calculé pour $C^{14}H^{21}ON$: C 0/0, 76,71 ; H 0/0, 9,59.

(*a*) Toutes les analyses figurant dans ce mémoire ont été faites par la méthode de M. le professeur Marek, lequel a mis et laissé gracieusement à notre disposition l'un de ses propres appareils. Nous sommes heureux d'adresser ici à M. le professeur Marek nos remerciements les plus sincères.

Oxime de la méthylisobutylacétone $\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CH^2-C\lessgtr^{NOH}_{CH^3}$.

Cette oxime a été préparée à partir de la méthylisobutylcétone obtenue elle-même par hydrogénation au platine de l'oxyde de mésityle.

L'hydroxylamine correspondante précipitée d'abord sous forme huileuse se prend bientôt en masse et après cristallisation dans l'alcool elle fond à 63°. Elle est très soluble dans l'alcool et l'éther, légèrement soluble dans l'eau.

Elle réduit la liqueur de Fehling à froid.

Elle est alcaline à l'hélianthine.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,2525; HCl n/10, 21cc,5. — Trouvé : P. M. 117. — Calculé : 117.

Analyse. — Subst., 0gr,1338; CO^2, 0,3010; H^2O, 0,1584. — Trouvé : C 0/0 61,35; H 0/0, 12,73. — Calculé pour $C^6H^{15}ON$: C 0/0, 61,54 ; N 0/0, 12,81.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,1436; vol. d'azote, 15cc,7. T = 24° ; P = 740 mm. — Trouvé : N 0/0, 11,85. — Calculé pour $C^6H^{15}ON$: N 0/0, 11,96.

Oxalate acide. Nous avons obtenu cet oxalate comme le précédent et aussi en hydrogénant l'oxime par le noir de platine, en présence d'acide oxalique.

Il fond à 132-133°.

Il est très sol. dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Poids moléculaire. Déterminé par titrage à la soude en présence de phtaléine. Subst., 0gr,4387; NaOH n/10, 42cc,5; P. M. — Trouvé : 206. — Calculé : 207.

Oxime de l'acétophénone $C^6H^5-C\lessgtr^{NOH}_{CH^3}$.

L'hydrogénation de cette oxime eu milieu hydroalcoolique et en présence d'acide chlorhydriqne est lente. Si l'on arrête l'hydrogénation après fixation d'une molécule d'hydrogène et que l'on ajoute de la sonde, l'on obtient un produit huileux dont la solution alcoolique, traitée par l'acide oxalique, laisse déposer un solide qui est l'oxalate neure de l'α-aminoéthylbenzène fondant à 238°.

Cette amine est le produit principal de la réaction.

Dans le filtrat, après évaporation du solvant, on recueille une petite quantité de cristaux fondant vers 150° très solubles dans l'alcool, réduisant la liqueur de Fehling à froid.

Ils sont constitués par l'oxalate acide de l'hydroxylamine primaire $C^6H^5-CH<^{NHOH}_{CH^3}$.

Poids moléculaire. — Déterminé par la soude en présence de phtaléine. Subst., 0gr,1100 ; NaOH n/10, 9cc,5 d'où P. M. trouvé : 231. — Calculé pour $C^{10}H^{13}O^5N$: 227.

Analyse. — Subst., 0gr,0781 ; CO^2, 0,1514 ; H^2O, 0,0392. Trouvé : C 0/0, 52,87; H, 0/0, 5,58. — Calculé pour $C^{10}H^{13}O^5N$: C 0/0, 52,86 ; H 0/0, 5,73.

Oxime de la benzophénone $C^6H^5-C\lessgtr^{NOH}_{C^6H^5}$.

L'hydrogénation de cette oxime est difficile ; elle ne réussit que sur des échantillons purifiés par des cristallisations répétées dans l'alcool.

Si l'on arrête l'opération après fixation d'une molécule d'hydrogène et que l'on évapore le solvant, on obtient un produit qui se dissout partiellement dans l'éther.

La partie insoluble est constituée par le chlorhydrate de la benzhydrylamine $(C^6H^5)^2CH.NH^2$ fondant à 270° ainsi que le prouve l'analyse.

Dans la solution éthérée, on trouve de l'oxime non transformée, de la benzophénone résultant de l'hydrolyse de l'oxime.

Nous n'avons pu isoler l'hydroxylamine correspondante.

Oxime de l'œnanthol $C^6H^{13}CH=NOH$.

L'hydrogénation se fait rapidement et s'arrête après fixation d'une molécule 1/2 d'hydrogène par molécule d'oxime. Il se forme de l'ammoniaque et de la diheptylhydroxylamine conformément à l'équation :

$$2C^6H^{13}\text{-}CH=NOH + 3H^2 = (C^6H^{13}\text{-}CH^2)^2NOH + NH^3 + H^2O$$

L'hydroxylamine est obtenue avec un rendement de 90 0/0.

Après cristallisation dans l'alcool, elle fond à 74°.

Elle est très soluble dans l'éther et l'alcool à chaud.

Analyse. — Subst., 0gr,1285 ; CO^2, 0,3454 ; H^2O, 0,1551. — Trouvé : C 0/0, 73,30 ; H 0/0, 13,45. — Calculé pour $C^{14}H^{31}ON$: C 0/0, 73,36 ; H 0/0, 13,40.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,4212 ; vol. d'azote, 23cc,2 ; T = 17° ; P = 75[illegible]. Trouvé : N 0/0 6,11. — Calculé : 6,31.

Oxalate acide. Nous l'avons préparé par action de l'acide oxalique sur la base et aussi par hydrogénation de l'oxime en présence d'acide oxalique.

Après cristallisation dans l'alcool, il fond à 137°.

Poids moléculaire. — Déterminé par titrage à la soude en présence de phtaléine. 0gr,3108 d'oxalate ont exigé 19cc,6 de soude $n/10$ d'où P. M. trouvé : 317. — Calculé : 319.

Oxime de l'aldéhyde isovalérique $\frac{CH^3}{CH^3}{>}CH\text{-}CH^2CH=NOH$.

Cette oxime se comporte comme celle de l'œnanthol.

Par hydrogénation en présence d'acide chlorhydrique ou oxalique, elle donne avec un excellent rendement la β-hydroxylamine secondaire.

$$\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}CH\text{-}CH^2\right)^2\text{-}NOH$$

La base ainsi obtenue se présente sous forme d'huile que nous n'avons pu faire cristalliser.

Elle réduit la liqueur de Fehling à froid.

Oxalate neutre. La base étant liquide, nous l'avons caractérisée par son oxalate neutre, plus facile à purifier que l'oxalate acide.

Les solutions alcooliques d'acide oxalique et de base, cette dernière en léger excès, sont mélangées à chaud. Par refroidissement, il précipite l'oxalate neutre qui, recristallisé dans l'alcool, se présente en écailles brillantes fondant à 167-168°.

Poids moléculaire. — Déterminé par la soude en présence de phtaléine. Subst., 0^{gr},2077 ; NaOH $n/10$, 9^{cc},6. P. M. trouvé : 433. — Calculé : 436.
Analyse. — Subst., 0^{gr},1100 ; CO^2, 0,2446 ; H^2O, 0,1102. — Trouvé : C 0/0, 60,64 ; H 0/0, 11.13. — Calculé pour $C^{22}H^{48}O^4N^2$: C 0/0, 60,55 ; H 0/0, 11,01.
Dosage d'azote. — Subst., 0^{gr},1646 ; vol. d'azote, 10^{cc},1. T = 24° ; P = 740. Trouvé : N 0/0, 6,65. — Calculé : N 0/0, 6,42.

Benzaldoxime $C^6H^5CH{=}NOH$.

L'hydrogénation de la benzaldoxime en présence d'acide chlorhydrique et eu milieu hydroalcoolique, se fait facilement. Il convient d'employer un grand volume de solvant, 20 à 30 cc. par gramme d'oxime, sinon le chlorhydrate de l'hydroxylamine formée précipite. Le précipité n'empêche pas l'hydrogénation de se poursuivre mais complique les opérations ultérieures.

L'hydrogénation terminée, l'on évapore la plus grande partie de l'alcool et l'on précipite la base par la soude. Cette base après cristallisation dans l'alcool fond à 123°. C'est là le point de fusion de la dibenzylbydroxylamine obtenue par action du chlorure de benzyle sur le chlorhydrate d'hydroxylamine.

Nons avons vérifié l'identité des 2 bases par l'épreuve du point de fusion du mélange.

Dans la réaction, on obtient aussi de la dibenzylamine.[1]

Nous avons obtenu les meilleurs rendements en hydroxylamine (40 0/0) en employant une grande quantité d'acide chlorhydrique (3 molécules pour une d'oxime) et en fixant une molécule et demie d'hydrogène.

Oxime du pipéronal $C^6H^3{<}^{CH=NOH}_{O}$, O—CH^2 (cycle : C^6H^3—O, O—CH^2—O).

Cette oxime se comporte comme celle de l'aldéhyde benzoïque.

La dipipéronyl-β-hydroxylamine, après cristallisation dans l'alcool fond à 123-124°.

Ce corps n'est pas suffisamment basique pour être titré en présence d'hélianthine.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1146 ; CO^2, 0,2685 ; H^2O, 0,051. — Trouvé : C 0/0, 63,90 ; H 0/0, 5,23. — Calculé pour $C^{16}H^{15}O^5N$: C 0/0, 63,78 ; H 0/0, 4,98.
Dosage d'azote. — Subst., 0^{gr},5177 ; vol. d'azote, 22^{cc},4. T = 20° ; P = 749. — Trouvé : N 0/0, 4,85. — Calculé : N 0/0, 4,65.

Le chlorhydrate de cette hydroxylamine est un corps solide, solnble dans l'eau et l'alcool à chaud, insoluble dans l'éther. Il se décompose avant de fondre.

(Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 23. — Sur quelques composés aromatiques contenant le groupement butyle tertiaire; par MM. TCHITCHIBABINE, S. ELGASINE et V. LENGOLD.

(1.11.1297.)

Le groupement butyle tertiaire $(CH^3)^3C$- possède la propriété de conférer aux composés qui le contiennent une odeur forte et particulière. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de préparer une série de corps contenant ce groupement, associé à d'antres groupes odorophores et nous avons entrepris une série de recherches orientées dans cette direction. Dans la présente note nous publions quelques-uns des résultats acquis dans cette voie.

La matière première utilisée dans les synthèses décrites ci-dessous, était le *bromo-tert.-butylbenzène*, obtenu par action du brome sur le tert.-butylbenzène en présence de catalyseurs. Les recherches antérieures (1) ont montré qu'il se forme dans cette réaction, presque exclusivement le dérivé *para* bromé, qui ne contient que des traces de dérivé ortho.

Dans l'action du magnésium sur ce dérivé bromé, c'est exclusivement le composé para qui semble réagir avec le métal. Ce composé organomagnésien (I) qui n'a pas encore été décrit a été utilisé pour les synthèses. On obtient, dans cette réaction, comme sous-produit, le *di-para-tert.-butyl-diphényle* (II) résultant d'une réaction de Wurtz :

$(CH^3)^3C$— —MgBr (I)

$(CH^3)^3C$— — —$C(CH^3)^3$ (II)

$(CH^3)^3C$— —CHO (III)

$(CH^3)^3C$— —$CH=CH-CO-CH^3$ (IV)

$(CH^3)^3C$— —COOH (V)

$(CH^3)^3C$— —CH^2-CH^2-OH (VI)

En faisant agir le dérivé organomagnésien sur l'*orthoformiate d'éthyle* (2) on obtient (par l'intermédiaire de l'acétal correspondant) l'*aldéhyde tert.-butyl-benzoïque* (III). Ce corps, ainsi que son produit de condensation avec l'acétone (IV), sont doués d'une odeur épicée très intense. L'oxydation de l'aldéhyde donne d'abord l'acide *p-tert.-butyl-benzoïque* (V), puis l'acide téréphtalique.

(1) Schramm, *Monatsh.*, 1888, t. 9, p. 617, 842. — Hozak, *C. R.*, 1907, I. p. 1787. — Boedtker, *Bull. Soc. chim.*, (3), t. 35, p. 829.
(2) Tchitchibabine, *J. Soc. Chim. Russe*, 1903, t. 36, p. 1284; *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 186.

L'action du dérivé organomagnésien sur le chlorhydrate du glycol (3) donne l'*alcool tert.-butylphényléthylique* (VI), qui possède également une odeur très forte et caractéristique. Cette odeur rappelle vaguement celle de l'alcool phényléthylique, mais elle a en même temps une nuance rappelant l'encens.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Bromuration du tert.-butylbenzène.

Le carbure employé avait P. Eb. = 167-168°. La bromuration a été réalisée soit en présence d'iode, soit de bromure ferrique.

1° 60 gr. de brome, placés dans un ballon avec réfrigérant à reflux avec un peu d'iode, sont additionnés peu à peu de 50 gr. de carbure en refroidissant dans l'eau glacée et en agitant. Quand tout le carbure est ajouté, on chauffe au B.-M. jusqu'à disparition des vapeurs de brome. Le produit est lavé d'abord à la soude diluée, puis à l'eau, séché sur $CaCl^2$ et rectifié. On obtient (à côté d'une certaine quantité de carbure non attaqué) 59 gr. de bromure Eb. = 230-234° accompagné d'un peu de bromures supérieurs. La fraction 230-234° se prend, par refroidissement dans la glace, en une masse cristalline.

2° 50 gr. de tert.-butylbenzène sont placés dans un ballon avec réfrigérant à reflux et ampoule à robinet. On ajoute un peu de limaille de fer et on laisse couler goutte à goutte la quantité calculée de brome. Le dégagement de HBr commence bientôt et poursuit très régulièrement pendant 3 heures. On laisse reposer jusqu'au lendemain, on lave à l'eau à la soude diluée, encore à l'eau, on sèche sur SO^4Na^2 et on rectifie. On obtient une fraction principale Eb. = 102-107° (sous 14 mm.). Rectifiée une deuxième fois, cette fraction passe presque entièrement à 101-106°. Rendement 61 gr. (soit 76 0/0 de la théorie). Le bromure refroidi dans la glace, se prend en une masse cristalline qui fond vers + 10°.

Aldéhyde tert.-butylbenzoïque (III).

Dans nos premiers essais nous avons suivi le mode opératoire, décrit par l'un de nous (4) dans son premier mémoire sur la synthèse des aldéhydes au moyen de l'orthoformiate d'éthyle.

Dans les essais ultérieurs nous avons modifié cette technique et nous nous sommes servis d'une variante qui, d'après divers essais faits dans notre laboratoire, conduit à des rendements supérieurs.

Cette modification consiste à ajouter la solution éthérée de l'organomagnésien à l'orthoformiate placé dans un ballon avec réfrigérant à reflux et chauffé au B.-M. bouillant. Chaque goutte d'organomagnésien vient ainsi en contact avec un excès d'orthofor-

(3) GRIGNARD, *C. R.*, 1905, t. 141, p. 44 ; *Ann. chim. phys.* (8), 1907, t. 10, p. 23.
(4) TCHITCHIBABINE, *loc. cit.*

miate et réagit en formant l'acétal. On évite ainsi une marche trop violente de la réaction, ainsi que l'emploi d'un excès trop considérable d'orthoformiate, ce qui aurait pu conduire à la formation d'éther-oxyde (5).

A l'aide de cette modification nous avons par ex. pu obtenir l'*aldéhyde α-naphtoïque*, à partir de $C^{10}H^7MgBr$, avec un rendement d'au moins 60 0/0, tandis que dans les conditions anciennes le produit de la réaction était formé principalement de l'éther éthylique du dinaphtylcarbinol.

Voici la description de l'un des essais de préparation de l'aldéhyde *p*-butylbenzoïque.

On fait réagir 25 gr. de bromure, dilué du volume triple d'éther, sur 3 gr. de Mg en poudre. En ajoutant un petit cristal d'iode, la réaction s'amorce régulièrement. Quand elle est terminée, on chauffe encore 1 heure au B.-M.

La solution de l'organomagnésien est ensuite versée goutte à goutte sur 20 gr. d'orthoformiate chauffé au B.-M.

Après un chauffage d'une demi-heure, on décompose par l'eau acidulée par l'acide acétique, on lave la couche éthérée à l'eau, on sèche sur SO^4Na^2 et on chasse le dissolvant au B.-M. Le résidu huileux est agité pendant une 1/2 heure avec son volume de HCl à 10 0/0 tiède; on décante l'huile et on recommence plusieurs fois le même traitement par HCl. L'huile obtenue est agitée avec son volume de solution saturée de bisulfite. La combinaison bisulfitique formée est essorée le lendemain et lavée à l'éther. En décomposant la combinaison bisulfitique par une solution saturée de CO^3Na^2, l'aldéhyde se dépose sous forme d'huile. On reprend à l'éther, on sèche sur SO^4Na^2 et on distille.

Presque tout passe à 238-240° (non corr.). Le rendement en aldéhyde distillée est de 30-40 0/0 de la théorie (par rapport au bromure employé). L'aldéhyde forme un liquide incolore, insoluble dans l'eau, doué d'une odeur forte et agréable, rappelant un peu celle de l'aldéhyde cuminique. Rectifiée à nouveau, avec thermomètre plongeant entièrement dans les vapeurs, le P. Eb. est de 245-246° (corr.), $d_4^0 = 0,9877$; $d_4^{20} = 0,9733$.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1648$; CO^2, $0^{gr},4912$; H^2O, $0^{gr},1285$. — Calculé pour $C^{11}H^{14}O$: C 0/0, 81.48; H 0/0, 8.64. — Trouvé : C 0/0, 81.28; H 0/0, 8,72.

Oxydation de l'aldéhyde. — 3 gr. d'aldéhyde sont additionnés goutte à goutte d'une solution de MnO^4K jusqu'à coloration persistante. On décolore par addition de quelques gouttes d'alcool, on essore les oxydes de manganèse, on les lave à l'eau chaude et on acidifie par HCl concentré. L'acide formé précipite sous forme de flocons blancs qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. On obtient 3 gr. d'un acide cristallisant en aiguilles P. F. 164°. Les auteurs (6) qui ont déjà préparé cet acide, signalent

(5) Tchitchibabine et Elgasine, *J. Soc. chim. Russe*, t. 46, p. 39, 802; *D. ch. G.*, t. 47, p. 84, 1843.

(6) Kelbe et Pfeiffer, *D. ch. G.*, 1886, t. 19, p. 1725; Bialobrzeski, *D. ch. G.*, 1897 t. 30. p. 1775; Boedtker, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 31, p. 969.

le même P. F. Sa constitution a été démontrée par oxydation. En chauffant 0gr,5 d'acide avec 15 gr. de NO^3H ($d = 1,2$) pendant 6 heures à 200° en tube scellé, nous avons isolé une certaine quantité d'acide teréphtalique.

Di-tert.-butyl-diphényle. (Formule II.)

Ce carbure se forme toujours, en quantité plus ou moins grande, au cours de la préparation du magnésien ci-dessus. Dans l'un des essais il s'était formé en quantité assez abondante. Le produit huileux, résultant de l'hydrolyse de l'acétal (voir ci-dessus) a été soumis directement à une rectification dans le vide. La fraction Eb. = 180-195° (sous 15 mm.) s'est prise en une masse cristalline. Après deux cristallisations dans l'alcool le carbure forme des cristaux inodores P. F. 128-129°. Le carbure pur distille à 190-192° sous 13 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,2105; CO^2, 0gr,6995; H^2O, 0gr,1854. — Calculé pour $C^{20}H^{26}$: C 0/0, 90.23; H 0/0, 9.77. — Trouvé : C 0/0, 90.12, H 0/0, 9.85.

Condensation de l'aldéhyde tert.-butylbenzoïque avec l'acétone.

Cette condensation a été effectuée dans les conditions indiquées par Claisen (7) pour la préparation de la benzylidène-acétone. 4gr,5 d'aldéhyde sont mélangés avec 6 gr. d'acétone et 4 cc. d'eau et additionnés, en refroidissant, de 2 cc. de NaOH à 10 0/0. Le mélange se sépare en deux couches; on laisse reposer pendant deux jours en agitant de temps en temps. On décante la couche supérieure, on la dilue avec de l'éther et on sèche sur SO^4Na^2. Le résidu de la solution éthérée est rectifié dans le vide. On obtient, à côté d'aldéhyde non attaquée, une fraction Eb. = 158-160° sous 11 mm. (4gr,5) qui se prend rapidement en une masse cristalline, très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme et l'éther de pétrole. On purifie le produit par cristallisation dans l'alcool dilué, ou mieux, dans l'éther de pétrole.

Le produit recristallisé forme des prismes jaunâtres, P. F. 49-50°, doués d'une odeur forte et agréable.

Analyse. — Subst., 0gr,1973; CO^2, 0gr,6006; H^2O, 0gr,1586. — Calculé pour $C^{14}H^{18}O$: C 0/0, 83.17; H 0/0, 8.91. — Trouvé : C 0/0, 83.01; H 0/0, 8.99.

Alcool tert.-butyl-phényléthylique. $C^4H^9.C^6H^4.CH^2.CH^2.OH$.

Pour préparer cet alcool nous avons tout d'abord traité la chlorhydrine du glycol par C^2H^5MgBr pour faire le composé $Cl.CH^2.CH^2.O.MgBr$, et nous avons traité ce dernier par le dérivé magnésien du *p*-bromo-tert.-butylbenzène.

On commence par préparer une solution éthérée de C^2H^5MgBr en faisant agir 9gr,3 de C^2H^5Br sur 2 gr. de Mg.

Cette solution est additionnée de 6gr,7 de chlorhydrine du glycol

(7) Claisen et Ponder, *Lieb. Ann.*, t, **223**, p. 138. — Vorlander, *Lieb Ann.*, t. **294**, p. 275,

diluée de son volume d'éther. Chaque goutte provoque une vive réaction accompagnée de la formation d'un précipité cristallin qui se redissout vers la fin. On laisse couler dans la solution obtenue une solution éthérée de $C^4H^9.C^6H^4MgBr$ préparée avec 36 gr. de $C^4H^9.C^6H^4Br$ et 4 gr. de Mg. Le ballon est ensuite muni d'un réfrigérant descendant et chauffé au B.-M. Quand la majeure partie de l'éther a distillé, il se produit une vive réaction et le reste de l'éther distille rapidement. Le mélange est ensuite chauffé encore 10 min. au B.-M. bouillant et décomposé par addition de glace pilée et de HCl dilué. On reprend à l'éther et on sèche sur SO^4Na^2. Le résidu de la solution éthérée est rectifié dans le vide. On récupère d'abord vers 60-65° (sous 15 mm.) env. 6gr,7 de bromo-butylbenzène, puis la température monte rapidement et on recueille entre 135-155° une fraction abondante (presque tout passe entre 140-150°). En continuant la distillation, la température monte rapidement à 180° et on obtient un produit cristallin, identique au carbure décrit ci-dessus.

La fraction 135-155° a été rectifiée à nouveau. Presque tout passe à 141-143° (15 mm.) sous forme d'un liquide épais et incolore, doué d'une odeur forte et agréable et d'une saveur brûlante.

Analyse. — Subst., 0gr,1823; CO^2, 0gr,5387; H^2O, 0gr,1669. — Calculé pour $C^{12}H^{18}O$: C 0/0, 80.90; H 0/0, 10.11. — Trouvé : C 0/0, 80.59; H 0/0, 10.24.

Le résultat de cette analyse prouve que nous avons affaire à l'alcool cherché. La nature alcoolique de ce corps est démontrée d'autre part, par le fait qu'il dégage de l'hydrogène quand on le traite par Na métallique. Le rendement en alcool pur est de 9 gr. (soit 30 0/0 par rapport au bromure employé). Les constantes physiques de ce corps sont les suivantes :

$d_4^{15} = 0,9782$; $d_4^{20} = 0,9749$; $n^{17} = 1,5209$. R. M. $= 55,10$. Calc. pour $C^{12}H^{18}O = 55,526$.

N° 24. — L'hydrogénation catalytique sous pression du para-oxytriphénylcarbinol et du para-oxydiphénylméthane; par MM. W. IPATIEFF et B. DOLGOFF.

(10.12.1927.)

Dans les travaux précédents, nous avons décrit les résultats obtenus par l'hydrogénation sous pression du triphénylméthane, du tétraphénylméthane et du para-oxytétraphénylméthane. Il était intéressant de préparer le *p*-oxytricyclo-hexylméthane, pour étudier ses dérivés, et c'est pourquoi on a procédé à l'hydrogénation du para-oxytriphénylcarbinol. On a obtenu par l'hydrogénation complète le même tricyclo-hexylméthane que dans le cas du triphénylcarbinol, du tétraphénylméthane et du paraoxytétraphénylméthane. L'hydroxyle phénylique de la chaîne oxybenzénique se détache dans les conditions de l'expérience, ce qui correspond bien avec les faits trouvés auparavant.

La différence des propriétés chimiques des hydroxyles phénolique et alcoolique (tertiaire) est connue. Dans le triphénylcarbinol

la majeure partie de l'affinité de l'atome central est absorbée par les trois groupes phényliques, par conséquent, l'hydroxyle est mobile et susceptible.

Les réactions du triphénylcarbinol ont été étudiées par A. Baeyer, qui a montré que l'hydroxyle de cette substance possède même les fonctions des aldéhydes (combinaison avec $NaHSO^3$, hydroxylamine, phénylhydrazine, etc.). Il est compréhensible qu'une telle avidité de l'hydroxyle du triphénylcarbinol conduise lors de la réduction à la saturation par l'hydrogène, et qu'on obtienne le triphénylméthane. L'hydroxyle phénylique ne possède pas une telle mobilité et c'est pourquoi il ne se détache pas pendant l'hydrogénation. Pour le transformer par hydrogénation il faut une température plus élevée. Les expériences de Sabatier et Senderens, ont montré qu'on obtient à 250-300° le benzène à partir du phénol (1). De même Ipatieff et Orloff (2) ont trouvé que l'ortho-oxydicyclohexylméthane se transforme vers 310° en dicyclo-hexylméthane. Nos résultats concordent parfaitement avec ces observations.

L'étude préliminaire du para-oxytriphénylcarbinol a montré qu'à 220° et sous pression de 100-150 atm. (hydrogène), a lieu le détachement de l'eau et formation du para-oxytriphénylméthane (la première phase de l'hydrogénation). On peut représenter cette première phase de la réaction comme suit :

En accord avec Gomberg (3), le carbinol est sous la forme quinonique :

$$(C^6H^5)^2{>}C{=}C^6H^4{<}(OH)^2$$

50 0/0 du carbinol se transforme en fuchsone (diphényl-quinone-méthane) vers 300°; il était décrit et obtenu par Bistrycki et Herbst (4) :

$$(C^6H^5)^2{>}C{=}C^6H^4{=}O$$

Fuchsone et carbinol donnent d'après les mêmes auteurs, un composé double :

$$C^{38}H^{30}O^3 = (C^6H^5)^2{=}C{=}C^6H^4{=}O + OH(C^6H^5)^3{\equiv}C\text{–}OH$$

p-Oxytriphénylcarbinol

D'après A. Baeyer (5), le premier composé est du type quinhydrone, mais ce dernier, peu stable, se transforme complètement vers 200° en fuchsone.

(1) *Ann.* [8], 1905, t. 371, p. 427.
(2) *Bull.* [4], 1927, t. 41, p. 208.
(3) *Chem. Soc.*, t. 36, p. 1036.
(4) *D. ch. G.*, t. 36 p. 3568.
(5) *D. ch. G.*, t. 36, p. 2793.

D'après les travaux de Bistrycki et Herbst (6), la fuchsone se réduit en para-oxytriphénylméthane :

$$(C^6H^5)_2C{=}C_6H_4{=}O + H^2 \rightarrow (C^6H^5)(C^6H^5)C(C^6H^4OH)(H)$$

Nos recherches ont montré que le para-oxytriphénylméthane se décompose partiellement (jusqu'à 40 0/0) vers 220-230° et donne le phénol et le diphénylméthane :

$$(OH{-}C^6H^4)(C^6H^5)(C^6H^5)C{-}H + H^2 \rightarrow OH{-}C^6H^5 + C^6H^5{-}CH^2{-}C^6H^5$$

L'hydrogénation continue à 270° et on obtient le cyclohexanol, le dicyclohexylméthane et le tricyclohexylméthane. Il est intéressant de remarquer que le para-oxytriphénylméthane donne quantitativement par l'hydrogénation le tricyclohexylméthane et l'hydroxyle de la chaîne oxybenzylique se détache complètement déjà à 270°. Nous avons remarqué le même phénomène avec le para-oxydiphénylméthane, lequel est décrit plus bas.

La décomposition du carbinol est plus profonde à 320°; elle va jusqu'à la formation des carbures d'hydrogène. On ne trouve que des traces du cyclohexanol et les produits : eau, cyclohexane, dicyclohexylméthane et tricyclohexylméthane (10-12 0/0 du carbinol initial).

Le para-oxytriphénylcarbinol est beaucoup moins stable que le triphénylcarbinol qui, encore à 220° n'est pas dissocié. Il faut attribuer ce phénomène à l'action de l'hydroxyle phénylique qui donne une grande mobilité à une des chaînes et affaiblit la liaison avec l'atome central de carbone. C'est pourquoi le rendement en tricyclohexylméthane est faible, jusqu'à 25-30 0/0, tandis que dans les conditions analogues, pour le triphénylcarbinol, ce rendement est de 50 0/0. A part ça une partie du carbinol se polymérise en goudrons.

Nos expériences avec l'acide para-oxytriphénylacétique ont montré qu'il y a bien l'élimination du CO^2 pendant l'hydrogénation et qu'après la transformation en para-oxytriphénylméthane, l'hydrogénation se poursuit, comme nous l'avons décrit, ce qui confirme les expériences de Jaeger et Berger (7), qui ont obtenu par la photolyse le triphénylméthane et le triphénylcarbinol, à partir du sel de Na de l'acide triphénylacétique.

Le détachement de l'hydroxyle phénylique était effectué par nous dans une série d'expériences avec le para-oxydiphénylméthane. Le seul produit de l'hydrogénation à 260° est le dicyclohexylméthane, parce que l'hydroxyle phénylique se détache sous forme d'eau.

(6) *D. ch. G.*, t. 36, p. 3565.
(7) *Chem. Soc.*, 1921, t. 119, p. 2070.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. — *L'hydrogénation du paraoxytriphénylméthane.* — Le paraoxytriphénylcarbinol était obtenu synthétiquement par la méthode de Bistrycki et Herbst (8), en faisant agir SO^4H^2 conc. sur l'acide paraoxytriphénylacétique. On obtient des cristaux orangés et brillants avec la temp. de fusion = 132° (dans l'acide acétique). Les essais étaient faits dans l'appareil à haute pression, d'une capacité de 800 cc. On prenait 25 gr. de substance dans le cyclohexanol. L'oxyde de nickel servait comme catalyseur. La pression initiale de l'hydrogène était de 80-100 atm.

L'hydrogénation à 220°. — 16 atm. d'hydrogène sont absorbées, on obtient un liquide jaune et l'eau. Après la séparation (distillation) du cyclohexane on a obtenu les fractions :

1) 160-210° (odeur du phénol)
2) 250-265° (odeur du diphénylméthane)
3) Goudron au-dessous de 300° (produit principal)

Les fractions 160-210° et 250-265° étaient mélangées et additionnées de NaOH. L'huile, qui a monté à la surface était séparée. Elle distille complètement à 260-263° et présente le *diphénylméthane* pur.

On sépare le *phénol* à l'aide d'un filtre à robinet, qui distille à 181-183°. Le distillat, incolore, se solidifie quand on ajoute un germe. Il donne les réactions caractéristiques avec $FeCl^3$ et la réaction de Liebermann.

Le liquide épais et goudronneux, qui est composé de 70 0/0 du carbinol initial, était distillé sous la pression de 25 mm.

I. Fraction 139-145° (le reste du diphénylméthane)
II. Fraction 250-253° (huile épaisse jaune, comme le miel)

La fraction 250-253° a donné, après la digestion avec l'éther de pétrole, une masse blanche cristalline; cette masse, après la recristallisation dans le mélange éther de pétrole et benzol, possède la temp. de fusion = 107-108°. Cette substance est le *paraoxytriphénylméthane*, décrit par Bistrycki et Herbst (9) (lors de la préparation du paraoxytriphénylcarbinol). Il était aussi obtenu par eux de la fuchsone (10).

Analyse : On a calculé pour le paraoxytriphénylméthane : C = 87,65 0/0; H = 6,20 0/0; O = 6,15 0/0. On a trouvé : C = 87,82 0/0; 87,63 0/0 H = 6,32 0/0; 6,29 0/0.

Le paraoxytriphénylméthane était hydrogéné à 270-275°. On a obtenu une huile qui distillait à 320-330° et qui après trois jours de repos s'est solidifiée. Après la recristallisation de la solution

(8) *D. ch. G.*, t. 34, p. 3064.
(9) *D. ch. G.*, t. 35, p. 3137.
(10) *D. ch. G.*, t. 36, p. 2337, 3565.

alcoolique on a obtenu des cristaux blancs, qui possédaient les constantes suivantes :

$d_0^{50} = 0{,}9265$	t fusion = 48°	M cal. = 262
$n_D^{50} = 1{,}4976$	M = 245	$= C^{19}H^{34} =$

Analyse: On a calculé pour le tricyclohexylméthane : C = 87,02 0/0 ; H = 12,98 0/0. On a trouvé : C = 86,88 ; 86,78 ; H = 13,18 ; 13,02.

Le rendement en tricyclohexylméthane atteint jusqu'à 90 0/0.

Dans les conditions analogues, à 280°, on a obtenu à partir du paraoxytriphénylcarbinol, une huile incolore, transparente, qui a donné les fractions :

1) 140-170° 2) 240-270° 3) 320-335°

On a séparé le *cyclohexanol* de la fraction 140-170°, qui bout à 161-168°. Son identification était faite par la phényluréthane, T fusion = 81° $n_D^{22} = 1{,}4643$.

Analyse : On a calculé pour le cyclohexanol C^6H^2O : C = 72 0/0 ; H = 12 0/0. On a trouvé : C = 71,84 ; H = 12,08 0/0.

La fraction 270-280 a donné, après traitement avec SO^4H^2 conc. et chauffage et distillation sur Na, la fraction 249-254°, qui représente le *dicyclohexylméthane* : $n_D^{22} = 1{,}4752$; $d_{20}^{20} = 0{,}8776$.

Analyse : On a calculé pour le dicyclohexylméthane $C^{13}H^{24}$: C = 86,56 0/0 ; H = 13,44 0/0. On a trouvé : C = 86,72 ; 86,62 0/0 ; H = 13,09 ; 13,18 0/0.

La fraction 320-330°, une huile blanche et épaisse, se nitre sous l'action d'un mélange nitrique. Après une seconde hydrogénation à 280° et recristallisation de la solution alcoolique, on obtient des cristaux blancs avec des propriétés déjà connues du tricyclohexylméthane.

A 320°, on remarque une augmentation du cyclohexane et la présence dans les gaz des carbures d'hydrogène (méthane et d'autres). Par distillation on obtient principalement le dicyclohexylméthane et un peu de tricyclohexylméthane parce qu'il se dissocie dans ces conditions.

Analyse : On a calculé pour le dicyclohexylméthane $C^{13}H^{24}$: C = 86,56 0/0 ; H = 13,44 0/0 ; on a trouvé : C = 86,64 ; H = 13,58 0/0.

On a calculé pour le tricyclohexylméthane $C^{19}H^{34}$: C = 87,02 0/0 ; H = 12,98 0/0. On a trouvé : C = 87,12 ; H = 13,31 0/0.

Ici nous remarquons que le corps cristallin avec la T fusion = 47-48°, que nous avons obtenu dans les séries présente et antérieure d'expériences, est en réalité le tricyclohexylméthane, comme c'était d'ailleurs vérifié par les recherches de Zamenski et Saverdowskl (11).

(11) *D. ch. G.*, t. 1927, t. 60, p. 713.

II. — *L'hydrogénation de l'acide para-oxytriphénylacétique*

L'acide était obtenu synthétiquement par la méthode de Bistrycki et Herbst (12) à partir du phénol et de l'acide oxydiphénylacétique en solution benzénique et en présence du $SnCl^4$. Cristaux jaunes avec la T fusion = 211°. On a obtenu par hydrogénation : acide carbonique, méthane, cyclohexanol, dicyclohexylméthane et tricyclohexylméthane. Il se détache dans la première phase, l'acide carbonique, et il se forme le paraoxytriphénylméthane qui s'hydrogène ensuite, comme dans le cas décrit plus haut.

III. — *L'hydrogénation du paraoxydiphénylméthane.*

La synthèse du corps était effectuée par la méthode de Paterno (13) et Zincke (14). Le produit avait l'aspect de l'amiante (longs fils soyeux, T fusion = 83°).

La réaction se faisait à 250-260°, pression initiale 100 atm. d'hydrogène. Après la distillation du cyclohexane, on obtient une huile incolore et transparente (et un peu d'eau), qui passe complètement dans la limite 4-5°. Ou n'obtenait que des traces d'hydrogène par chauffage avec Na, c.-à-d. que ce corps ne possède pas de groupe oxygéné.

Dans quelques expériences, l'huile obtenue s'est nitrée un peu. On l'a essayée avec Na, ou lavée avec SO^4H^2 conc. et ensuite on l'a distillée sur Na. Cette huile bout à 250-254°. C'est le *dicyclohexylméthane* $n_D^{22} = 1,4749–1,4755$; $d_{22}^{22} = 0,8772–0,8776$.

Analyse : On a trouvé pour le dicyclohexylméthane $C^{13}H^{24}$: C = 87.04 ; 86,58 ; 86,72 0/0 ; H = 13,36 ; 13,34 ; 13,39 0/0.

On a calculé : C = 86,56 ; H = 13,44.

L'huile est complètement inerte envers les réactifs. Pour sa détermination (à part les constantes et les analyses) on a procédé à la déshydrogénation suivant la méthode de Ruzicka : 3 gr. de l'huile additionnée de 3gr,2 de fleurs de soufre, étaient chauffés pendant 6 h. dans un bain d'huile à 280°. Le résidu était repris par l'éther. Après la distillation de ce dernier, on a obtenu une huile (qui après le chauffage avec l'acétate de mercure), était constituée par le *diphénylméthane.*

Résumé.

1. Dans la première phase, le paraoxytriphénylcarbinol s'hydrogène jusqu'au paraoxytriphénylméthane en passant par la fuchsone

2. 50 0/0 de paraoxytriphénylméthane se décomposent en phénol et diphénylméthane à 220° sous la pression de 100 atm.

3. Le paraoxytriphénylméthane non décomposé s'hydrogène jusqu'au tricyclohexylméthane (qualitativement jusqu'à 90 0/0, à 270-280°.

4. Pendant l'hydrogénation de l'acide paraoxytriphénylacétique,

(12) *D. ch. G.*, t. 34, p. 3064.
(13) *Gazz.*, t. 2, p. 2.
(14) *Ann.*, t. 334, p. 373.

il se dégage du CO^2, il se produit ensuite le paraoxytriphénylméthane.

5. Le paraoxydiphénylméthane se transforme quantitativement, pendant l'hydrogénation à 260°, en dicyclohexylméthane.

6. L'hydroxyle phénolique se détache pendant l'hydrogénation sous pression à 260-280° ; l'hydroxyle alcoolique tertiaire à 200-220°.

(Institut chimique de l'Académie des Sciences de Léningrad.)

N° 25. — Contribution à l'étude de l'oxydation permanganique en milieu alcalin; par MM. R. CORNUBERT et H. LE BIHAN.

(7.12.1927.)

L'un de nous a indiqué en 1922 (1) que l'oxydation permanganique de l'α-méthylallylcyclohexanone ($-CH^2-CH=CH^2$) en milieu alcalin donnait naissance à des produits variables avec la nature de l'alcali utilisé ; avec la potasse à l'alcool avaient été isolés : le glycol I ($-CH^2-CHOH-CH^2OH$), l'oxyde d'éthylène II ($-CH^2-CH-CH^2$, les deux derniers C reliés par O)

sous une forme polymérisée, le monomère ayant été soupçonné, et un acide du type lactique III ($-CH^2-CHOH-COOH$) ou pyruvique IV ($-CH^2-CO-COOH$) ; avec la soude à la chaux avaient été reconnus : le glycol I, un glycol liquide souillé d'une petite quantité d'un corps plus carboné qui a été considéré comme pouvant être l'oxyde d'éthylène II, enfin l'acide III ou IV et peut-être un corps neutre qui serait l'éther-oxyde de la fonction alcool primaire du glycol : V ($-CH^2-CHOH-CH^2-O-CH^2-CHOH-CH^2-$).

Ce résultat n'a cessé de nous surprendre; aussi avons-nous repris l'étude de cette oxydation dès que nous en avons eu la possibilité (2).

Nous l'avons réalisée en présence de soude pure, de potasse pure, de soude et de chaux pures, et n'avons pas observé la moindre différence entre deux quelconques de ces opérations. La divergence précédemment mentionnée (1) est due à des phénomènes secondaires au cours des distillations, phénomènes secondaires qui se sont produits dans le traitement de l'oxydation potassique et qui n'ont pas été observés dans celui du produit d'oxydation sodique malgré un fractionnement *prolongé*. Nous pouvons dire aujourd'hui que l'oxydation permanganique en milieu alcalin de la cétone étudiée, ne donne naissance, comme produit neutre, qu'à un glycol qu'on trouve soit sous une forme cristallisée (très vraisemblablement de formule VI $> C(CH^3)-CH^2-CHOH-CH^2OH$ étant donné que notre cétone est surtout constituée par l'α.α-méthylallylcyclohexanone), soit sous une forme visqueuse et souillé dans ce dernier cas

(1) R. Cornubert, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1922, t. 31, p. 698.

(2) Nous avons en effet montré récemment que cette cétone est surtout constituée par l'α.α-méthylallylcyclohexanone souillée d'un peu d'α-méthyl-α'-allylcyclohexanone (R. Cornubert et Le Bihan, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1927, t. 41, p. 1077.

d'une petite quantité d'un corps plus carboné, peut-être d'un peu d'oxyde d'éthylène qui ne pourrait alors provenir qne d'une légère déshydratation du glycol dans des conditions qui nous échappent. En effet, il semble qne cet oxyde d'éthylène ne puisse représenter un terme intermédiaire entre la chaîne non saturée et la chaîne glycol; l'oxyde d'éthylène ne pourrait alors pas se produire au cours de l'oxydation.

Comme produits acides nous avons retrouvé l'acide III ou IV, puis avons obtenu, résultats nouveaux, une très petite quantité d'un acide fondant à 104° en se décomposant, ainsi que des traces d'acide formique; ce dernier a été caractérisé par son odeur et ses réactions de réduction (3).

En résumé, il résulte du présent travail que l'oxydation permanganique alcaline reste identique à elle-même quel que soit l'alcali utilisé et il semble qu'ici encore le glycol obtenu ne représente pas le produit d'hydratation d'un oxyde d'éthylène qui se formerait intermédiairement.

Partie expérimentale.

Mode opératoire. — Le mode opératoire a été celui précédemment relaté (1). Après l'oxydation et la séparation du bioxyde de manganèse, des épuisements systématiques ont été entrepris, en augmentant progressivement la quantité d'éther d'épuisement et le nombre des battements à chaque épuisement. Nous avons ainsi obtenu 12 extraits neutres qui ont présenté les caractères extérieurs déjà indiqués (1), c'est-à-dire que les portions de tête sont extrêmement visqueuses et que les portions de queue cristallisent en donnant un produit sec, les portions médianes ayant un aspect intermédiaire. Les eaux épuisées ont été concentrées, acidifiées à l'acide sulforique à 20 0/0, et de nouveau épuisées à maintes reprises à l'éther, ce qui a conduit aux produits acides ci-dessus énumérés.

Etude des produits neutres.

Les extraits 6 à 12 ont été mis sur assiette poreuse, et les cristaux isolés ont été purifiés par cristallisation dans l'éther. Nous avons ainsi obtenu un glycol, peut-être de formule VI, fondant à 103° (corr.) au lieu de 99°,5-100° trouvé précédemment).

Les épuisements 3, 4, et 5, produits visqueux, ont servi à notre étude: les épuisements 1 et 2 ont été négligés à cause de leur odeur de cétone marquée.

1° *L'oxydation se retrouve identique à elle-même quel que soit l'alcali utilisé et ne donne que du glycol comme produit neutre.*

Nous avons réalisé des oxydations en présence de potasse pure, de soude pure, de soude et de chaux pures et avons étudié comparativement les épuisements 3, 4 et 5 à l'état brut, c'est-à-dire après

(3) Pour tous détails consulter la Thèse de doctorat de M. H. Le Bihan, Nancy, juillet 1927.

élimination des éthers d'épuisement au-dessous de 40° pour éviter tout effet thermique et sans dessécher au sulfate de sodium pour éviter tout effet éveutuel de déshydratation. L'élimination de l'éther a été terminée par abandon dans le vide à froid. Les résultats suivants n'ont donc une valeur que par comparaison, ces produits contenant un peu d'eau et d'éther et peut-être une trace de cétone inaltérée. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

Épuisement numéro	Alcali	Analyse		Poids moléculaire (benzène)
		H 0/0	C 0/0	
3	KOH	9.59	61.82	334
	NaOH	9.63	61.97	360
	NaOH-CaO	9.79	61.77	368
4	KOH	9.71	61.86	357
	NaOH	9.84	61.70	360
	NaOH-CaO	9.79	61.77	368
5	KOH	9.78	62.42	375
	NaOH	9.81	62.37	365
	NaOH-CaO	9.77	62.88	377

il y a donc identité absolue des 3 essais d'oxydation et il semble qu'on se trouve en présence d'un glycol impur (H 0/0, 9,68; C 0/0, 64,52, P. mol. 186, dimère 372) existant dans le benzène à l'état associé.

Les 3 épuisements de chaque oxydation ont alors été joints et repris à l'éther; ce dernier a été séché sur sulfate de sodium et l'éther a été chassé au-dessous de 40° puis au vide à froid. L'étude des 3 portions visqueuses ainsi obtenues a donné les résultats suivants :

Nature de l'alcali	Analyse		Poids moléculaire
	H 0/0	C 0/0	
KOH	9.89	64.63	»
NaOH	10.04	64.93	387
NaOH-CaO	9.66	65.16	»

La nature de l'alcali utilisé n'a donc pas d'influence sur le processus d'oxydation. Les produits d'épuisement 3, 4 et 5 non cristallisés ont sensiblement la même composition que le glycol cristallisé extrait des portions 6 à 12; mais ce glycol non cristallisé est soluble

dans le benzène où il existe à l'état associé tandis que le glycol cristallisé y est si peu soluble qu'il nous a été impossible d'y prendre son poids moléculaire.

Il faut noter de plus que toutes les teneurs en carbone sont légèrement supérieures à celles attendues pour un glycol. *A priori* il semblerait que cela pourrait être dû à la présence d'un peu de cétone inaltérée (H 0/0, 10,52 ; C 0/0, 78,94) les épuisements 1 et 2 en contenant d'une façon perceptible à l'odorat; mais ceci ne paraît pas en harmonie avec les résultats comparés des analyses des épuisements 3, 4 et 5, le produit extrait à l'épuisement 5 étant dans les trois cas plus carboné que les précédents. Ceci conduirait plutôt à admettre une légère déshydratation spontanée du glycol en oxyde d'éthylène dans des conditions que nous ne saurions d'ailleurs préciser.

2° *L'oxyde d'éthylène précédemment isolé provient de la déshydratation du glycol sous l'influence de la chaleur.*

Nous avons essayé de reproduire les résultats précédemment acquis et, à cet effet, avons étudié aussi soigneusement que possible la distillation du glycol cristallisé fondant à 103° corr.

6 grammes de glycol cristallisé ont été distillés le plus rapidement possible dans un ballon de Wurtz en présence de ponce. Sous 15 mm. nous avons recueilli un produit visqueux passant presque uniquement de 160° à 170°, contenant quelques gouttelettes d'eau. Après reprise à l'éther, dessiccation au sulfate de sodium, le solvant a été éliminé, à la fin sous vide. Le résidu a cristallisé spontanément; l'analyse du produit ainsi obtenu a donné les résultats suivants ; H 0/0, 9,65; C 0/0, 65,23; le glycol a donc distillé sans altération sensible et ce résultat est identique à celui obtenu en 1922 dans la distillation prolongée du produit d'oxydation en présence de soude. De plus cette teneur en carbone est tout à fait identique à celles indiquées dans le précédent paragraphe et dénote une légère déshydratation.

Ce produit a alors été distillé de nouveau, mais dans des conditions différentes, en utilisant une colonne de Vigreux et en chauffant d'abord pendant une heure sous 17 mm. en présence de ponce. On a vu très nettement se dégager de l'eau qui s'est condensée dans le rectificateur. Il a été finalement recueilli par distillation un produit A tandis qu'un produit B était retiré de la colonne. L'analyse a montré que nous étions alors en présence d'un oxyde d'éthylène :

	H 0/0	C 0/0
Produit A	9.53	70.54
Produit B	9.92	71.30
Th. p. oxydé d'éthylène	9.52	71.42

Nous avons ainsi converti le glycol en oxyde d'éthylène, résultat identique à celui de l'oxydation potassique de 1922, bien que le traitement alors pratiqué ait été identique à celui utilisé pour le produit d'oxydation sodique.

3° *L'oxyde d'éthylène ne semble pas être un produit intermédiaire entre la chaîne non saturée et la chaîne glycol.*

Nous avons été amené à nous demander si une petite quantité d'oxyde d'éthylène n'existerait pas dans les produits d'oxydation par légère déshydratation spontanée du glycol. Mais on pouvait aussi se demander si cet oxyde d'éthylène ne constituerait pas un terme intermédiaire entre la chaîne non saturée et la chaîne glycol, terme intermédiaire dont on ne retrouverait plus que des traces. Nous avons établi de la manière suivante qu'il n'en doit pas être ainsi.

4 grammes de monomère d'oxyde d'éthylène (dont la préparation sera indiquée plus loin) ont été mis en présence d'eau dans les conditions connues pour les oxydations (eau 185 cmc, NaOH pure 1g,3) et abandonnés pendant 24 heures en agitant fréquemment. Il y a eu ainsi disparition partielle de la matière première; au bout de 24 heures la partie non dissoute a été séparée (elle pesait 2 gr.) et la solution aqueuse a été épuisée à l'éther à trois reprises.

Le premier épuisement a donné 1gr,8 de matière; cette solution éthérée a été séchée au sulfate de sodium, l'éther a été chassé au-dessous de 40° et finalement au vide à froid. Il a été ainsi obtenu un liquide très mobile, ayant une forte odeur de camphre et de menthe (ce sont là les caractères du monomère). L'ayant abandonné pendant une nuit dans le vide sulfurique avant d'en prendre le poids moléculaire, nous l'avons alors trouvé transformé en une résine incolore et inodore, impénétrable à la pointe d'un canif. Une détermination du poids moléculaire a conduit au nombre 420 au lieu de 168 pour le monomère (mat. 0,4318, benzène 27,11, $\Delta t = 0,19$). L'analyse de cette résine a donné H 0/0, 9,60; C 0/0, 70,57 (le monomère mis en œuvre avait donné H 0/0, 9,67; C 0/0, 71,07 pour 9,50 et 71,41).

Le deuxième et le troisième épuisements ont laissé respectivement 0gr,1 et 0gr,05 de matière. Ils se sont présentés sous la forme d'un liquide mobile d'odeur camphrée et n'ont pas donné le moindre cristal après plusieurs semaines d'abandon.

Les 2 grammes de matière non dissoute, repris à l'éther et séchés au sulfate de sodium, ont fourni un produit très mobile, d'odeur camphrée qui, conservé pendant une nuit dans le vide sans acide sulfurique, a maintenu son état moléculaire (nombre trouvé : 154).

Peut-être le monomère a-t-il fixé une petite quantité d'eau en engendrant un glycol, mais s'il en est ainsi l'analyse ne permet d'en déceler que des traces, tandis que dans nos essais d'oxydation nous ne trouvons que du glycol dans lequel nous soupçonnons, également par analyse, des traces d'oxyde d'éthylène. Ce dernier n'est donc pas un terme intermédiaire entre la chaîne non saturée et le glycol, car, s'il en était ainsi, nous n'aurions dû trouver que des traces d'oxyde d'éthylène dans le produit extrait de la solution aqueuse étudiée dans ce paragraphe (4).

(4) D'ailleurs, BRUNEL a montré (*Ann. Chim. et Phys.*, 1905, (8), t. 6, p. 200) que l'hydratation de l'oxyde de cyclohexène est très lente à

4° *Etude de l'oxyde d'éthylène.*

Nous avons montré plus haut que l'on peut obtenir l'oxyde d'éthylène soit sous la forme monomère, soit sous une forme polymérisée. De plus l'un de nous a indiqué (1) que la redistillation d'un polymère devait conduire à un produit encore plus polymérisé. Nous avons donc entrepris une étude de cet oxyde d'éthylène.

Obtention du monomère à l'état de pureté. — 60 gr. de cétone ont été oxydés en fractions de 15 gr. et l'ensemble des épuisements 3, 4 et 5, soit 11gr,8 de matière, a été distillé lentement sous 28 mm. après dessiccation, ce qui a donné les portions :

$< 110°$ 1 gr. 110–130° 8 gr. $> 130°$ 2 gr.

La portion 110-130°, constituée par un liquide mobile et par de l'eau, a été reprise à l'éther ; ce dernier a été séché, puis chassé, et le résidu a finalement été redistillé. Nous avons ainsi obtenu 5 gr. de monomère passant à 110° sous 32 mm., liquide très mobile d'odeur fortement camphrée, et 3 gr. d'un résidu très visqueux.

Analyse, trouvé : H 0/0, 9,67 ; C 0/0, 71,07; th. H 0/0, 9,50 ; C 0/0, 71,42.

Poids moléculaire, trouvé : 159 th. 168 (mat. 0,1727, benzène 25,64, $\Delta t = 0{,}575$).

Etude des polymères. — Au cours de toutes ces études nous avons obtenu de nombreux échantillons de polymère et avons observé les rapports suivants entre la valeur du poids moléculaire trouvée par cryoscopie dans le benzène et l'aspect des échantillons :

De 160 à 200, liquide très mobile.

De 200 à 300, liquide visqueux, encore susceptible d'écoulement à froid au bout d'un certain temps.

De 300 à 400, produit visqueux au point de ne plus couler à froid, mais la pointe d'un canif y pénètre sans la moindre difficulté,

Au-dessus de 400, aspect de colophane, un canif n'y pénètre plus mais fait sauter le produit eu écailles.

Nous avons alors étudié la distillation d'un polymère de poids moléculaire connu; l'expérience nous a montré qu'il y a dépolymérisation d'une partie de la matière et polymérisation de l'autre. Ainsi la distillation d'un polymère de poids moléculaire 302 ($Eb_{18} = 220\text{-}260$) a surtout donné un polymère de poids moléculaire 255 ($Eb_{18} = 120\text{-}160$) à côté d'un peu de polymère de poids moléculaire 481 (résidu de distillation).

froid et exige plusieurs semaines pour être complète. Il a montré, de plus, que cet oxyde d'éthylène conduit ainsi à ce qu'il appelle la forme *cis* du glycol correspondant tandis que Markownikoff (*Lieb. Ann.*, 1898, t. 302, p. 21) a obtenu le glycol isomère géométrique par oxydation permanganique du cyclohexène. De même, Nametkine a fait voir que les oxydes d'éthylène ne peuvent être des produits intermédiaires dans l'oxydation permanganique, l'hydratation de ces oxydes d'éthylène donnant naissance à des glycols autres que les glycols d'oxydation permanganique (*Bull. Soc. chim.* 1926, (4), t. 40, p. 608, 635 et 883).

Dans notre premier travail (1) nous n'avions pas dépassé le poids moléculaire 856 ± 17 ; les produits A et B (§ 2 de la présente étude) ont présenté respectivement les poids moléculaires 970 ± 80, 1750 ± 300.

Polymérisation spontanée du monomère. — Le monomère conservé en flacon fermé pendant un an, n'a pas perdu sa mobilité ; par contre, abandonné à l'air daus un cristallisoir il est devenu visqueux. Le poids moléculaire est ainsi passé de 160 à 350 en 2 mois. Au bout d'un an, le produit avait conservé la même viscosité. Par polymérisation spontanée, nous n'avons jamais dépassé la valeur 500. Il faut noter de plus que le milieu alcalin n'a pas eu d'influence sur l'état moléculaire du monomère, taudis que nous l'avons polymérisé partiellement et lentement par une trace d'acide acétique (1), rapidement et profondément par abandon dans le vide sulfurique. Par contre un abandon d'une nuit dans le vide non sulfurique n'a pas produit la moindre polymérisation.

Enfin, nous avons observé aussi que des écailles de polymère de poids moléculaire 441, abandonnées à elles-mêmes à l'atmosphère, se sont soudées en une masse compacte que le canif fait sauter en écailles ; le polymère de poids moléculaire 973 n'a rien donné de semblable.

5° *Remarque au sujet du glycol.*

Les expériences précédentes montrent que l'oxydation permanganique de l'α-méthylallylcyclohexanone conduit, comme produit neutre, à un glycol qui paraît souillé de traces d'oxyde d'éthylène.

Or, si tous les produits d'épuisement ont la composition d'un glycol, ils ne se présentent pas tous de la même manière ; les premiers sont visqueux (et ne laissent percevoir qu'une faible quantité de cristaux, d'autant plus grande que le numéro de l'épuisement est plus élevé), les derniers sont tout à fait solides et cristallisés. De plus le glycol cristallisé extrait des épuisements 6 à 12 est si peu soluble dans le benzène qu'il nous a été impossible de déterminer son poids moléculaire dans ce solvant ; par contre, les portions de glycol visqueux y sont solubles (toutefois la reprise des épuisements 5 en particulier a toujours laissé un léger insoluble dans le benzène). Ceci semblait indiquer la présence du glycol cristallisé (F. 103°) dans ce glycol liquide ; d'ailleurs, il a été montré dans la première étude (1) que le glycol cristallisé et le glycol liquide donnent le même dérivé benzoylé.

Nous avons, par suite, cherché à montrer la présence du glycol cristallisé dans le glycol visqueux. A cet effet, 3^{gr},8 de glycol visqueux ont été repris par le benzène dans lequel ils se sont dissous à l'exception de quelques menus cristaux, puis le benzène a été chassé au bain-marie bouillant, enfin au vide. Le résidu s'est spontanément pris en cristaux qui sont restés baignés d'une portion liquide malgré un abandon de plusieurs jours, tandis que l'amorçage du glycol visqueux avec du glycol cristallisé n'a pas donné le moindre résultat (1). Nous avons ainsi obtenu 2 gr. de cristaux bruts dont il a été isolé 0^{gr},75 de glycol cristallisé fondant à 103°, très peu soluble dans le benzène.

La cétone étudiée pouvant être un mélange de 3 cétoues et étant sûrement un mélange de 2 cétones, il est certain qu'il y a génération de plusieurs glycols et il paraît vraisemblable d'admettre que ce glycol visqueux est précisément un mélange de ces derniers.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 26. — Procédé de dosage rapide de carbone, azote et hydrogène, dans les substances organiques; par MM. R. VANDONI et M. ALGRAIN.

(17.12.1927.)

1. — *Dosage de carbone et d'azote.*

Le principe de la méthode consiste essentiellement à effectuer la combustion de la matière organique sur oxyde de cuivre dans un petit tube de quartz en U traversé par un courant d'oxygène. La quantité d'oxygène employée est très réduite : elle est à peine supérieure à celle nécessaire à la combustion complète mais est entièrement utilisée en raison du dispositif adopté. Le tube de quartz est intercalé entre un mesureur à gaz et une pipette d'absorption; il est chauffé par un fort brûleur à gaz pendant que l'oxygène et les gaz de combustion circulent du mesureur à la pipette, puis en sens inverse, *jusqu'à combustion complète de la matière et des gaz*. Cette combustion est achevée en quelques minutes; il suffit de mesurer le CO^2 formé et le N^2 libéré dans *l'appareil même et sans transfert de gaz*. Le procédé fournit rapidement des résultats rigoureux. A l'encontre des procédés Dumas et Dennstedt, une combustion incomplète n'est jamais à redouter; en outre on dispose de la totalité des gaz de combustion sous un volume réduit ce qui en permet l'examen s'il y a lieu.

Préparation du tube à combustion. — La matière solide (ou liquide) est introduite au fond du tube à combustion à l'aide d'un petit tube (ou d'une pipette) pénétrant à l'intérieur d'une des branches du premier; le poids du corps est connu par la différence de deux pesées. Le tube est ensuite garni d'oxyde de cuivre en fils. Le diamètre intérieur du tube est de 8 $^m/_m$, le développement total 35 cm.; l'oxyde de cuivre occupe une longueur de 23 cm. environ.

Opération. — L'appareil étant monté suivant le croquis ci-contre (*fig.* 1 et 2), on admet de l'azote dans le mesureur, puis on l'évacue, et ceci plusieurs fois, pour expulser l'air de l'espace nuisible; on termine par un traitement à l'hydrosulfite de 100 cc. environ de gaz. De cet azote ainsi privé d'air on conserve un faible volume correspondant approximativement au trait 10 cc. du mesureur, espace nuisible non compris. Cette manœuvre préalable est inutile si le corps n'est pas azoté; dans ce cas on n'a pas à se préoccuper de l'air enfermé dans l'espace nuisible.

On introduit ensuite de l'oxygène pur préparé par réaction de

l'eau sur l'oxylithe dans un petit flacon relié à la tubulure inférieure du robinet R' en quantité légèrement supérieure à celle théoriquement nécessaire à la combustion complète.

La circulation des gaz étant établie lentement, on chauffe simultanément au moyen du brûleur les *deux branches droites* du tube

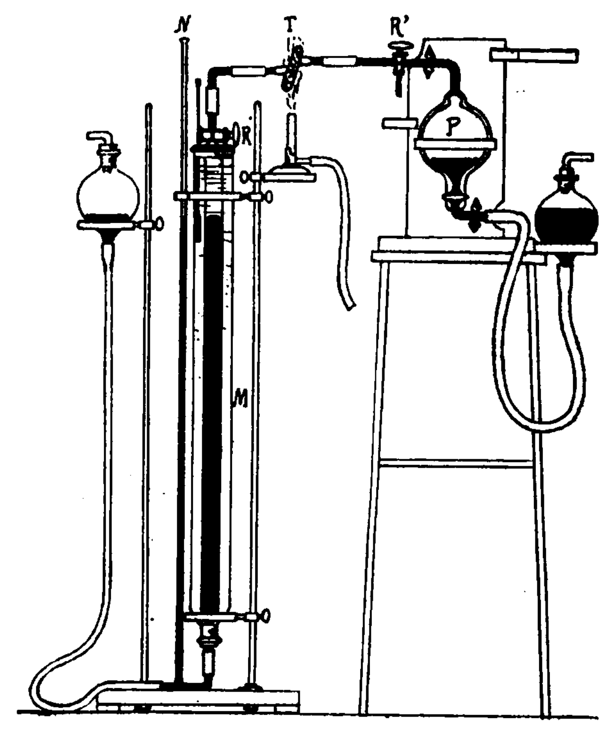


Fig. 1.

M....... Mesureur avec manchon d'eau,
N....... Tube de niveau,
P....... Pipette de Drehschmidt,
R'....... Robinet à 3 voies,
T....... Tube à combustion vu en bout.

pour amener au rouge l'oxyde de cuivre; on approche très lentement ce brûleur de la matière jusqu'à ce que, par conductibilité, l'échauffement soit suffisant pour provoquer la combustion; le brûleur est alors maintenu à cette position en ayant soin d'avoir, de part et d'autre de la matière, une zone de CuO au rouge d'environ 5 cm.

La matière fond et distille : les gaz entraînés passent sur l'oxyde de cuivre directement chauffé et le réduisent avec vivacité dans la

partie aval; à chaque changement de sens du courant gazeux, la réduction s'effectue dans l'autre branche devenue aval tandis que dans la nouvelle partie amont le cuivre se réoxyde en surface, de telle sorte qu'il suffit d'une faible quantité d'oxyde de cuivre pour assurer une combustion très active. Lorsque la réduction de l'oxyde de cuivre cesse, on déplace le brûleur vers la partie du tube où se trouvait la matière pour en achever la combustion et l'on poursuit

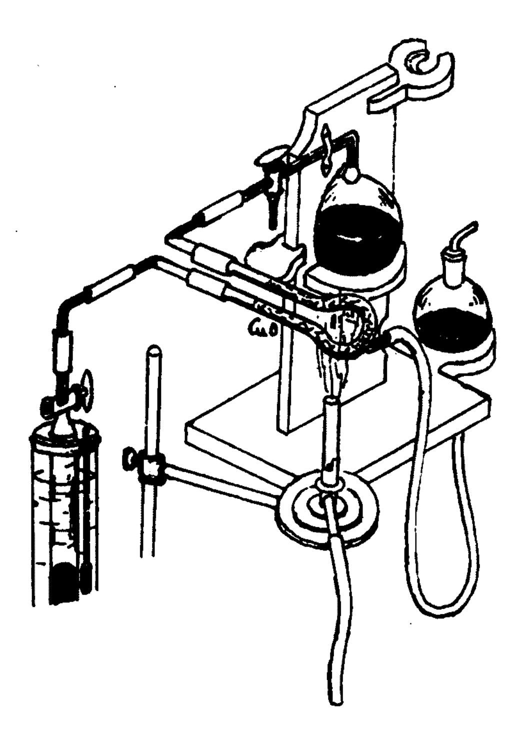


Fig. 2. — Détails du montage.

le chauffage jusqu'à ce que la réduction du volume gazeux devienne peu sensible, c'est-à-dire lorsque l'oxydation du cuivre s'exerce difficilement en profondeur.

Après refroidissement on note le volume gazeux, sa température et la pression atmosphérique; l'absorption à la potasse fournit le carbone; le résidu après traitement à l'hydrosulfite diminué de l'azote primitivement contenu dans l'appareil, représente l'azote que renfermait la matière.

Les résultats que nous avons obtenus avec cette méthode sont consignés dans le tableau p. 258.

On peut voir que les essais ont été effectués avec des corps de nature différente, par exemple en ce qui concerne la volatilité; les

Nature du produit brûlé	Prise d'essai	Lecture au départ sur azote	Lectures après				Carbone		Azote	
			Admission d'oxygène	Combustion	Absorption à la soude	Absorption à l'hydrosulfite de soude	Théorie	Dosage	Théorie	Dosage
	gr	cc	cc	cc	cc	cc	gr	gr	gr	gr
Saccharose.......	0,0392	»	55,40	74,50	43,80	»	0,0166	0,0169	»	»
—	0,0965	»	98,80	98,80	16,10	»	0,0403	0,0418	»	»
—	0,0974	»	95,55	92,95	10,00	»	0,0410	0,0411	»	»
—	0,0837	»	96,35	92,00	22,80	»	0,0352	0,0351	»	»
Naphtaline	0,0809	»	190,00	183,25	35,75	»	0,0758	0,0751	»	»
Camphre	0,0682	»	190,00	171,75	67,50	»	0,0538	0,0534	»	»
Acide benzoïque..	0,1068	»	185,50	184,00	42,25	»	0,0733	0,0727	»	»
Urée	0,1150	15,00	96,40	114,40	67,10	60,30	0,0230	0,0234	0,0535	0.0526
—	0,1026	10,00	99,55	100,60	57,95	50,05	0,0205	0,0215	0,0478	0,0476

résultats ont été aussi satisfaisants avec le saccharose qu'avec le camphre, et obtenus avec la même facilité : il a suffi pour cette dernière substance de ménager l'allure de la combustion.

II. — *Dosage de l'hydrogène.*

L'eau formée par la combustion de l'hydrogène est recueillie dans un petit tube de Sommelet plongeant dans un mélange réfrigérant (à la température voisine de 0°) suivi d'un petit tube en U à $CaCl^2$ servant de témoin. On opère également avec un volume très réduit d'oxygène pur, préparé avec de l'oxylithe au moment de l'essai. Les gaz parcourent un circuit fermé, toujours dans le même sens; la marche du circuit est réalisée très simplement à l'aide d'une pipette de Drehschmidt et de 4 barboteurs de Cloëz, d'un modèle réduit, fonctionnant avec quelques centimètres cubes de

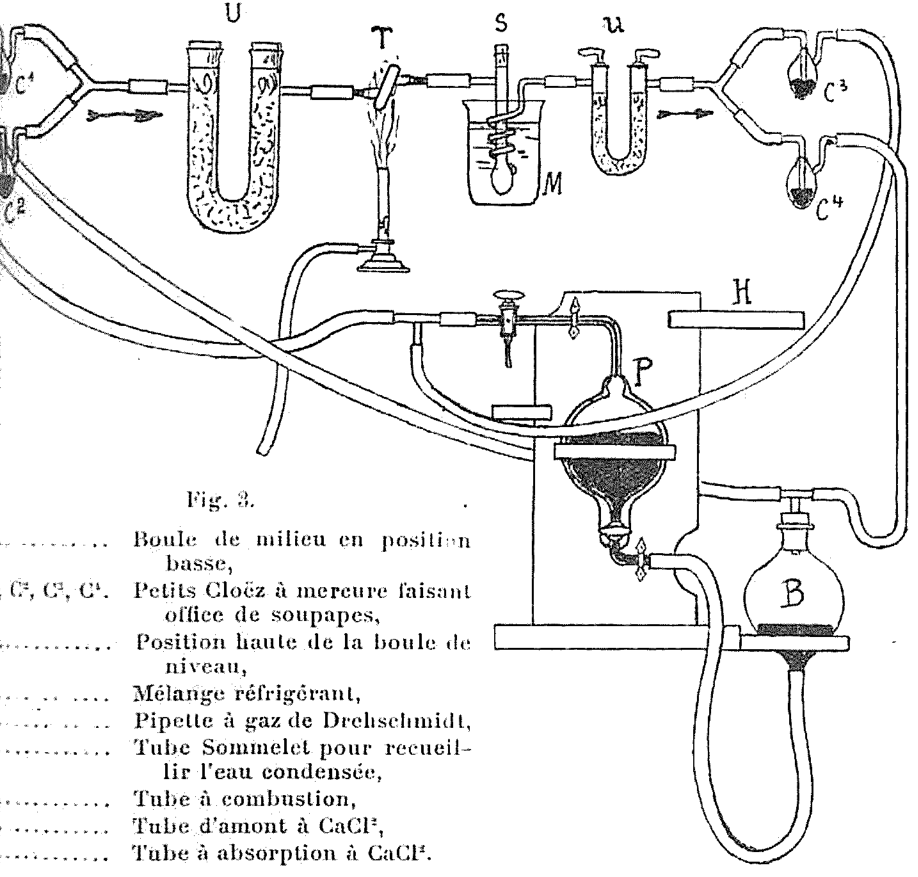


Fig. 3.

.... Boule de milieu en position basse,
, C², C³, C⁴. Petits Cloëz à mercure faisant office de soupapes,
.... Position haute de la boule de niveau,
.... Mélange réfrigérant,
.... Pipette à gaz de Drehschmidt,
.... Tube Sommelet pour recueillir l'eau condensée,
.... Tube à combustion,
.... Tube d'amont à $CaCl^2$,
.... Tube à absorption à $CaCl^2$.

N. B. — Le changement de position de la boule de niveau assure l'établissement du courant gazeux toujours dans le même sens.

mercure faisant office de soupapes; la boule de niveau de la pipette alternativement placée dans les deux positions, haute et basse, assure le fonctionnement. L'appareil est monté comme il est indiqué sur la figure ci-dessous, le tube à combustion ayant été chargé comme précédemment, mais avec de l'oxyde de cuivre venant d'être grillé de façon à être privé de toute trace d'humidité.

On introduit 200 cc. environ d'oxygène provenant d'un petit générateur à oxylithe dans la pipette de Drehschmidt par le robinet à 3 voies, l'équilibreur B étant débouché et placé dans sa position basse; on ferme ensuite cet équilibreur que l'on place dans la position haute : l'oxygène est ensuite déplacé vers le tube à combustion par l'intermédiaire du tube desséchant T, d'assez forte capacité $CaCl^2$. On procède alors à la combustion tout en manœuvrant l'équilibreur de la pipette de même façon que pour le dosage de carbone. L'eau est intégralement condensée dans le petit tube de Sommelet; le poids du tube en U à $CaCl^2$ est toujours vérifié et l'on tient compte, s'il y a lieu, des traces de vapeur d'eau retenues dans ce tube (parfois 1 à 2 milligrammes). L'hydrogène est déduit du poids de l'eau recueillie.

Résumé.

Le procédé décrit permet de déterminer très facilement, par combustion, la composition centésimale élémentaire d'une substance organique (C-H-N) dans tous les cas où la méthode de Dumas est applicable et avec une précision analogue (1 milligramme de carbone fournit 2 cc. environ CO^2).

Il est beaucoup plus rapide et simple; il n'utilise aucun matériel onéreux, compliqué ou encombrant; les comburants : oxyde de cuivre et oxygène sont employés en quantité très réduite; la faible quantité d'oxygène nécessaire, un peu supérieure à la théorie pour combustion complète, permet de préparer facilement ce réactif sous un état très pur, ce qui distingue ce procédé des méthodes par entraînement et combustion sur une toile de platine où la consommation d'oxygène est considérable et l'utilisation généralement mauvaise (combustion incomplète, formation fréquente de CO et CH^4). Avec ce procédé, il n'y a aucun risque d'obtenir des combustions incomplètes, les gaz repassant plusieurs fois sur l'oxyde de cuivre au rouge.

Ce procédé paraît susceptible d'intéresser les chimistes éloignés de la pratique des combustions au Dumas et qui redouteraient de se remettre en mains cette opération longue et ennuyeuse.

(Sevran, septembre 1927.)

ÉMULSIONS
ET GELS D'ACIDE SILICIQUE

Harry N. HOLMES,

Professeur de Chimie au Collège d'Oberlin. Oberlin, Ohio U. S. A.

PELLICULES D'ÉMULSION (1)

Théorie de la pellicule d'adsorption. — C'est une chose très simple que d'émulsiouner deux liquides « non miscibles » par agitation mécanique mais il n'est pas aussi facile d'empêcher la coalescence ultérieure des gouttes dispersées. Un accroissement de la viscosité de l'un ou l'autre liquide, mais plus particulièrement de la phase continue, rend naturellement la coalescence plus lente.

Quincke [1], Hillyer [2], et Donnan et Potts [3], pensaient que l'abaissement de la tension interfaciale entre les deux liquides était un facteur très important de stabilisation des émulsions. Deux liquides purs ne donnent pas d'émulsion stable, sauf, peut-être, lorsque la concentration en volume de la phase dispersée est voisine de 1 0/0. Il est nécessaire d'ajouter une troisième substance, habituellement, mais pas toujours, un colloïde, qui sert d'agent émulsifiant. Cette substance peut agir en abaissant la tension interfaciale, en modifiant la viscosité ou en formant des pellicules autour des gouttes. Les savons et les protéines sont remarquables parmi les nombreux agents émulsifiants.

Aujourd'hui, la théorie la plus communément acceptée est celle des pellicules d'adsorption soutenue par Bancroft [4]. Beaucoup d'auteurs prétendent que, comme toute substance qui abaisse la tension superficielle doit se concentrer à la surface (théorie de Gibbs), les pellicules colloïdales à la surface de séparation de deux liquides peuvent être ainsi expliquées. Bancroft considère cela comme suffisant pour établir que beaucoup de substances peuvent être adsorbées à la surface de séparation des deux liquides et peuvent ainsi donner des pellicules émulsifiantes cohérentes.

L'existence de telles pellicules a été démontrée en comparant la

(1) Ce travail est écrit d'après une conférence faite par le Prof. Holmes, au Collège de France (Laboratoire de M. Ch. Moureu), sur les recherches sur les colloïdes, le 24 avril 1926.

Les chiffres entre [ ] se rapportent à la bibliographie qui se trouve *in fine*.

concentration de l'agent émulsifiant dans le liquide appauvri au-dessous (ou au-dessus) de la mousse avec celle de la phase continue primitive.

Briggs [5] a observé que la mousse d'une émulsion enlevait le savon. Holmes et Cameron ont trouvé que la mousse, dans une émulsion de glycérine dans l'acétone, enlevait des quantités appréciables de nitrate de cellulose (l'agent émulsifiant) de la couche d'acétone. Récemment, Holmes et Williams [7] ont prouvé clairement que la mousse, dans une émulsion d'éther humide dans l'eau éthérée, enlevait l'iode (l'agent émulsifiant) presque complètement de la phase continue. Ramsden [8], a produit des pellicules visibles sur des huiles agitées avec certaines solutions aqueuses de saponine et de protéines. Holmes et Cameron [9], ont vu des pellicules élastiques résistantes de nitrate de cellulose autour de gouttes d'eau dans un mélange d'acétate d'amyle et de benzène (en employant le nitrate de cellulose comme agent émulsifiant) J'ai moi-même observé la formation instantanée d'une pellicule visible autour d'une grosse goutte d'eau en suspension dans une solution benzénique de gomme dammar.

Briggs [10] soutient que si l'agent émulsifiant est trop bien peptisé par la phase continue il n'y aura pas formation de la pellicule d'adsorption; par conséquent l'addition d'un agent de floculation doux peut être d'un bon secours dans certains cas. Ainsi, une solution à 1 0/0 d'hydrate ferrique est un mauvais agent émulsifiant, mais lorsqu'on ajoute un gramme de chlorure de sodium par à 40 cc. de cette solution, il devient possible d'y disperser grossièrement 10 cc. de benzène. Une concentration plus élevée du sel augmente la stabilité de l'émulsion. Toutefois le sulfate de sodium est un coagulateur trop puissant : il précipite l'hydroxyde ferrique en gros flocons.

Pellicules polarisées. — La conception de l'orientatiou définie des molécules à la surface des liquides a été énoncée pour la première fois par W. B. Hardy, en 1912. Plus tard, Langmuir [11] a pensé que dans une couche d'acide gras flottant sur l'eau les groupements -COOH s'enfonçaient dans l'eau. Harkins, Davies et Clark ont cru qu'à la surface de séparation de l'eau et d'un hydrocarbure liquide, les molécules d'une substance polaire ajoutée (telle que R.COOH) s'orienteraient elles-mêmes de façon à ce que le -COOH (ou autre groupement polaire) plonge dans l'eau, et le radical hydrocarboné non polaire dans le benzène non polaire.

Hildebrand a préparé une émulsion de benzène dans l'eau en employant l'acide oléique comme agent émulsifiant et en opérant comme Whitby. Cependant, on n'a fait aucune étude expérimentale particulière des agents émulsifiants en *solution vraie* dans les liquides émulsionnés. De fait, l'impression générale était que les agents émulsifiants devaient être à l'état de dispersion colloïdale à l'exception des précipités à grains fins employés par Pickering. Briggs déclara que « dans tous les cas, les recherches ont montré que l'émulsifiant apparemment soluble est à l'état de suspension colloïdale dans la phase extérieure de l'émulsion. »

Holmes et H. A. Williams [12] ont étudié les classes d'agents

émulsifiants qu'on ne suppose pas être habituellement à l'état d'agrégats colloïdaux dans les liquides employés.

Le benzène a été émulsionné dans l'eau en employant les alcools méthylique ou éthylique comme émulsifiants. L'alcool propylique est un mauvais émulsifiant et l'alcool butylique donne encore de plus mauvais résultats. De fait, les alcools supérieurs sont inutilisables comme agents émulsifiants.

Holmes et H. A. Williams ont trouvé nécessaire de nettoyer les fioles employées avec un soin particulier. Ils ont obtenu une très bonne émulsion, stable pendant une semaine et plus, en dissolvant 2 cc. d'alcool méthylique dans 10 cc. d'eau et en ajoutant, par petites portions, en agitant vigoureusement, 10 cc. de benzène. Apparemment le groupement CH^3 de l'alcool est attiré et entraîné dans le benzène non polaire, tandis que le groupement -OH est entraîné dans l'eau polaire. Naturellement l'alcool se dissout dans les deux liquides, mais à la surface de séparation, les attractions opposées permettent l'existence d'une couche monomoléculaire d'alcool qui agit comme une véritable pellicule. Dans les alcools inférieurs, l'équilibre entre les radicaux CH^3 ou C^2H^5 et le groupement OH est tel qu'il produit l'effet optimum.

Puisque l'acide oléique, par exemple, est insoluble dans l'eau, il est évident qu'il y aura formation d'une pellicule interfaciale de cet acide par suite de l'attraction des groupements -COOH par l'eau polaire. La chaîne hydrocarbonée est attirée par le benzène non polaire.

Les graisses neutres présentent une tendance remarquable à agir comme émulsifiants pour le système benzène-eau, mais elles sont très inférieures aux graisses rances. Il est certain que le groupement -COOH d'un éther avec le radical hydrocarboné introduit doit être moins polaire que le groupement -COOH d'un acide gras libre.

On a objecté que les agents émulsifiants « polaires » pouvaient ne pas être réellement en solution vraie mais se trouver à l'état de polymère dans un des liquides. Il est entièrement vrai que l'alcool éthylique, par exemple, est quelque peu associé dans les solvants non polaires tel que le benzène, mais l'abaissement du point de congélation dans des solutions de la concentration employée donne des poids moléculaires inférieurs à 200 ; donc l'agrégat ne contient que 4 ou 5 molécules, ce qui est très loin des dimensions des colloïdes. Dans l'eau, l'alcool n'est pas associé du tout. Même les acides gras supérieurs dans le benzène ne présentent qu'une très faible association. Il est difficile d'expliquer la formation d'une pellicule comme étant due à d'aussi petits agrégats puisque le sucre qui à un poids moléculaire de 343 dans l'eau n'a presque aucun pouvoir émulsifiant.

La gomme dammar comme producteur de pellicules. — La gomme dammar présente le pouvoir remarquable d'émulsionner l'eau dans l'huile et cependant elle n'abaisse pas la tension superficielle du benzène et d'autres liquides semblables vis-à-vis de l'air. En fait, les déterminations de points de congélation montrent qu'elle est en solution vraie dans le benzène. Il est probable que la gomme

dammar est suffisamment polaire pour jouer le rôle d'un agent émulsifiant.

La gomme dammar [13] présente d'importantes possibilités commerciales comme agent émulsifiant des types d'émulsions eau dans l'huile. Elle ressemble à la lanoline à cet égard, mais la lanoline est très collante et a une odeur déplaisante.

En ajoutant une solution benzénique de dammar aux encres d'imprimerie ou à l'encre lithographique, on peut y incorporer une quantité relativement grande d'eau, sans diminuer la viscosité de l'encre. Dans les meilleures encres, on emploie des huiles plus sèches qu'il n'est nécessaire pour que le pigment adhère au papier. Cet excès est employé pour obtenir un « produit » convenable pour travailler à la presse. L'émulsification de l'eau dans l'encre permet d'obtenir ce produit à un prix moins élevé. Sur le papier l'eau s'évapore à travers les pellicules d'huile. La gomme dammar permet d'émulsionner l'eau, l'alcool ou la glycérine dans le pétrole. Puisque ces liquides peuvent transporter l'iode et d'autres produits médicinaux, on a là une excellente méthode pour préparer certains remèdes et onguents. Des écrans photographiques colorés supérieurs à ceux aux grains d'amidon peuvent être facilement préparés en employant la gomme dammar comme agent émulsifiant. Lorsque l'on emploie cette gomme, il est en général préférable de mélanger en frottant plutôt qu'en agitant.

Iode comme producteur de pellicules. — Pour illustrer la loi de distribution de Nernst, on a agité un peu d'éther avec de l'eau contenant de l'iode et de l'iodure de potassium. Il se forme une émulsion qui mousse lentement. La mousse qui est très visqueuse dure plusieurs jours. Puisque la mousse s'élève, c'est que l'on a une émulsion d'éther dans l'eau ou, pour être exact, d'éther humide dans l'eau éthérée.

Pour prouver que l'iode se concentre à la surface de séparation des deux liquides, nous avons saturé 20 cc. d'eau avec de l'iode, et nous avons ajouté 10 cc. d'éther en agitant vigoureusement après chaque addition. De cette façon, il s'est formé une bonne émulsion qui a moussé pendant la nuit. La couche d'eau inférieure ne donnait plus la réaction de l'iode libre avec l'amidon. Il est évident que l'iode se trouvait entièrement dans la mousse où la surface de contact était la plus grande. La loi de distribution de Nernst se vérifiait, comme nous nous y attendions, lorsque nous versions, avec précaution, une couche de 10 cc. d'éther sur 20 cc. d'eau saturée d'iode (sans agiter et sans émulsionner) et que nous laissions reposer plusieurs heures. L'iode se répartissait dans les deux couches.

Nitrate de cellulose [14] *comme producteur de pellicules.* — Lorsqu'on emploie le nitrate de cellulose comme agent émulsifiant, on obtient des émulsions du type « eau dans l'huile ». Par exemple, cet agent permet la formation d'émulsions d'eau dans l'acétate d'amyle et de glycérine dans l'acétone.

Le type d'émulsion est déterminé en plaçant une goutte d'émulsion dans chacun des deux liquides, et en observant celui avec lequel elle est miscible. Une émulsion d'eau dans l'acétate d'amyle

se mélange rapidement avec l'acétate d'amyle, ce qui montre que l'eau est la phase dispersée.

Le nitrate de cellulose. peptisé dans un mélange d'une partie d,acétate d'amyle et de trois parties de benzène, formera la phase continue d'une émulsion avec l'eau comme phase dispersée.

La pellicule qui se forme dans ce cas est rendue visible lorsqu'il y a une différence assez grande entre les indices de réfraction de la pellicule et des liquides qui l'entourent. Dans 'd'autres émulsions la pellicule peut exister, mais être invisible, parce que la différence entre les indices de réfraction n'est pas assez grande. Une pellicule interfaciale visible indique une augmentation de la concentration de l'agent émulsifiant à la surface de contact des deux liquides. Cet accroissement a été déterminé quantitativement.

La pellieule interfaciale peut être considérée comme un produit d'équilibre résultant de l'action précipitante sur le côté « eau » et d'une action peptisante sur le côté « solvant ». Quand l'équilibre est atteint la quantité de nitrate de cellulose dans la pellicule doit être égale à celle qui est en « solution ».

La bonne pellicule pour une émulsion est celle qui se forme rapidement et qui atteint l'équilibre en un temps très court. Elle doit être élastique, résistante, et ne doit que peu changer avec le temps. Une telle pellicule doit être gélatineuse et gonfler avec le liquide du côté « solvant », à cause de l'action peptisante. Du côté « eau », le nitrate de cellulose doit être coagulé et un peu « humecté » par la phase « eau ».

Emulsions chromatiques. — Les émulsions présentant une grande échelle de colorations structurales (rappelant l'échelle chromatique des tons en musique) ont été préparées par Bodroux [15] qui, cependant. négligea l'emploi d'un agent émulsifiant ; de sorte que ses émulsions se séparaient rapidement en deux couches. L'emploi de liquides très différents avec le nitrate de cellulose comme agent émulsifiant nous a permis de préparer des émulsions remarquablement belles pouvant durer plusieurs mois.

Emulsions transparentes. — Habituellement lorsque deux liquides transparents sont émulsionnés, on obtient un mélange laiteux. Par exemple, le kérosène agité avec de l'eau donne une telle émulsion. Cependant, des émulsions transparentes peuvent être facilement préparées. La transparence dépend des indices de réfraction de chacune des deux phases liquides. Si les deux phases ont le même indice de réfraction, il n'y aura ni réflexion, ni réfraction et le système paraîtra homogène et entièrement transparent.

La glycérine et l'huile d'olive sont mutuellement insolubles et s'émulsifient par agitation en donnant une émulsion assez transparente. On obtient une émulsion plus transparente en dispersant la glycérine dans le tétrachlorure de carbone en présence d'oléate de calcium (dissous au préalable dans le tétrachlorure de carbone) comme agent émulsifiant.

La glycérine et l'acétate d'amyle ne sont pas miscibles et donnent une bonne émulsion crémeuse par agitation. Il en est de même pour l'eau et l'acétate d'amyle. Cependant, quand un mélange d'eau et de glycérine ayant le même indice de réfraction que l'acétate

d'amyle est agité avec ce dernier liquide, on obtient une émulsion parfaitement transparente. L'agent émulsifiant est du nitrate de cellulose (11 0/0 d'azote) dissous dans l'acétate d'amyle.

Les indices de réfraction de ces liquides mesurés au réfractomètre d'Abbe sont les suivants :

	n_D^{20}
Huile d'olive (commerciale)	1,4690
Glycérine (U. S. P.)	1,4660
Tétrachlorure de carbone	1,4600
Eau	1,3330
Glycérine-eau	1,4028
Acétate d'amyle contenant 6 0/0 de nitrate de cellulose	1,4045

Avec l'éther cellulosique dissous dans l'acétate d'amyle, la glycérine-eau devient la phase dispersée mais avec l'oléate de sodium dissous dans l'eau comme agent émulsifiant les phases sont inversées, sans que l'émulsion perde sa transparence.

Emulsions avec des colorations structurales. — En essayant de disperser la glycérine dans une solution de nitrate de cellulose dans l'acétone, nous ne sommes pas arrivés à obtenir une émulsion transparente. Comme l'indice de réfraction de l'acétone (1,35886) est plus faible que celui de la glycérine (1,4660), nous avons ajouté du benzène (1,50144) peu à peu dans l'émulsion laiteuse afin de rendre égaux les indices des deux phases liquides. Le benzène, bien étendu, dilue l'acétone devenant ainsi partie constituante de la phase continue. En ajoutant ainsi le benzène peu à peu et en agitant, la transparence augmente mais elle est accompagnée d'un développement étonnant de colorations. L'émulsion devient d'abord jaune lorsqu'on la regarde de côté et bleu clair lorsqu'on la place entre l'œil et la source de lumière. Après une nouvelle addition de benzène, la coloration jaune donne un rose magnifique et le bleu devient vert. Avec une plus grande quantité de benzène le rose passe au bleu lavende puis au bleu-paon. Finalement l'émulsion perd toute coloration et redevient laiteuse.

On peut réobtenir ces colorations, en ordre inverse, en ajoutant peu à peu de l'acétone.

L'explication que Christiansen (2) et Bodroux (3) ont donné de ce phénomène a été vérifiée en cherchant le pouvoir dispersif optique

(2) Christiansen (*Wied. Ann.*, 1884, t. 23, p. 289) a agité des morceaux de verre avec un mélange de benzène et sulfure de carbone. Cependant, le travail avec des émulsions offre une plus grande variété et des colorations beaucoup plus belles qu'avec des fragments irréguliers de solides.

(3) Bodroux, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 772, a agité une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium avec de l'acétate d'éthyle et a trouvé qu'à une température définie cette émulsion éphémère était transparente pour la lumière d'une couleur définie. Nous avons obtenu notre changement de coloration en faisant varier avec précaution les proportions des deux liquides miscibles de la phase continue. De plus, l'emploi d'un agent émulsifiant donne une seconde stabilité aux émulsions.

des liquides dans les tables de Landolt-Bornstein. Le benzène a un pouvoir dispersif deux fois plus grand que celui de l'acétone. La dispersion optique est mesurée comme étant la différence entre les indices de réfraction pour deux lumières de différentes longueurs d'onde. En d'autres termes, un prisme rempli avec du benzène donne un spectre plus étendu qu'un prisme rempli d'acétone. Par conséquent, des gouttes d'un liquide dans un autre liquide ayant un pouvoir dispersif très différent, produiront l'effet d'un grand nombre de lentilles ou de prismes avec des effets inévitables de coloration prismatique.

La transparence d'une émulsion chromatique est essentielle pour que la lumière d'une certaine couleur puisse traverser directement l'émulsion. Cependant la transparence seule n'est pas suffisante comme on l'a vu avec des émulsions telles que la glycérine dans le tétrachlorure de carbone.

Ainsi le choix des liquides pour les émulsions chromatiques ou à couleurs structurales implique les deux facteurs suivants : égalité des indices de réfraction et la plus grande différence possible entre les pouvoirs de dispersion optique. D'après les valeurs données dans la table suivante, nous avons pu substituer d'autres liquides à ceux employés d'abord, ce qui est apparemment une vérification suffisante de la théorie exquissée :

		Indice de réfraction		Pouvoir de dispersion optique $(n_F - n_C)$	
I	Phase dispersée		°C		°C
	Glycérine	1,466	— 20	0,007	— 20
II.	Phase continue				
(a)	Acétone	1,35886	— 19,4	0,00684	— 19,4
	Acétate d'amyle	1,40170	— 17,9	0,007	— 17,9
(b)	Sulfure de carbone	1,61847	— 20	0,08210	— 20
	Benzène	1,50144	— 20	0,01664	— 20
	Toluène	1,4992	— 18,7	0,0160	— 14,7
	Bromobenzène	1,55977	— 20	0,01923	— 20
	Bromure d'éthyle	1,53806	— 20	0,01422	— 20
	Acétate de benzyle	1,50682	— 17,3	0,01660	— 17,3

L'eau peut être substituée à la glycérine, mais la viscosité élevée de cette dernière rend plus grande la stabilité des émulsions ainsi que leur beauté. Il est intéressant de renverser un tube à moitié rempli avec une émulsion chromatique et de remarquer que la coloration dans la pellicule visqueuse est pratiquement aussi intense que dans le restant du liquide.

Il est nécessaire d'avoir deux liquides mutuellement solubles pour la phase continue, l'un d'eux ayant un indice de réfraction et un pouvoir de dispersion élevé. En ajoutant avec précaution ce liquide à une émulsion laiteuse déjà préparée, il est possible de modifier peu à peu l'indice de réfraction et le pouvoir de dispersion. Ceci assure l'étendue chromatique des colorations. Le sulfure de carbone est un excellent liquide à employer (sauf à cause de sa mauvaise odeur) parce qu'il y a un indice de réfraction et un pou-

voir dispersif élevés. Cependant, il y a une grande liberté de choix. Les colorations changent un peu avec les changements de température car il y a alors une action inégale de la température sur le pouvoir dispersif des deux phases. Comme Bodroux n'employait que deux liquides pour chaque émulsion, il était forcé d'obtenir ses effets de coloration par des variations de température.

L'expérience suivante peut constituer une très belle expérience de cours : on agite 4 volumes de glycérine avec 4 volumes d'une solution de nitrate de cellulose à 2 ou 4 0/0 dans l'acétate d'amyle. A ce mélange, on ajoute 5 à 10 volumes de benzène, puis de la glycérine jusqu'à ce que le mélange soit visqueux et finalement du benzène par petites quantités et en agitant jusqu'à ce que la coloration apparaisse. L'émulsion finale peut contenir jusqu'à 30 0/0 de glycérine. Pour mieux voir l'émulsion, on emploie une bouteille d'échantillon d'huile (16 cm. $\times$ 4 cm.) que l'on tient à quelque distance de la source de lumière. Une seule source est meilleure. Ces colorations peuvent être produites dans une cuve à faces parallèles mais elles ne sont pas aussi belles que dans la bouteille. Lorsque ces émulsions sont abandonnées quelque temps, elles « moussent » vers le bas mais en les agitant vigoureusement, elles reprennent leur aspect primitif. Dans beaucoup de cas, cette mousse devient un gel d'émulsion, ce qui est dû probablement à une précipitation des gouttes de glycérine lorsqu'elles occupent plus de 74 0/0 du volume de la mousse et à la coagulation du nitrate de cellulose en pellicules interfaciales.

Si nous employons seulement de la lumière monochromatique, il ne peut pas y avoir de dispersion optique.

Buchner d'Amsterdam a bien établi la théorie lorsqu'il considère que dans toute émulsion chromatique définie, les deux phases sont transparentes à la lumière d'une certaine couleur (verte par exemple) et que toutes les autres couleurs sont dispersées.

GELS D'ACIDE SILICIQUE

Temps de formation. — Quand une substance prend naissance dans un liquide dans lequel elle est insoluble ou lorsque les conditions d'existence d'une substance en solution sont modifiées de façon à diminuer sa solubilité, il se forme un précipité, cristallin ou amorphe, suivant le cas.

Quand la substance précipitée retient beaucoup du liquide dans une masse plus ou moins solide, on dit que l'on a un « gel » ou un « précipité gélatineux ». Un gel, ou comme on dit quelquefois, une « gelée » retient ordinairement tout le liquide quoique à la longue, il puisse se séparer du liquide libre.

Gels d'acide silicique. — Dans un mémoire [16] sur les « gels d'acide silicique », j'ai indiqué des méthodes de préparation de gels pouvant précipiter lorsqu'on le désire. On emploie un silicate dont le rapport de Na^2O à SiO^2 et de 1 à 3,5. Dilué jusqu'à une densité de 1,06, il faut un volume égal d'acide 0,52 *n* pour le neutraliser en présence de la phtaléine du phénol comme indicateur. Le gel obtenu contient $29^{gr},47$ de SiO^2 au litre.

Lorsque nous préparons nos gels, nous avons pour habitude de verser le silicate dans un égal volume d'acide de concentration convenable, en mélangeant rapidement. On considère que le mélange est transformé en gel lorsque le récipient, un tube de 15 mm. à 20 mm. de diamètre, peut être incliné et fortement secoué sans que le mélange coule. Le temps de formation des gels varie avec les différents acides dans des conditions semblables. Si l'on trace un graphique montrant les variations de temps de formation du gel pour des mélanges d'un même silicate avec cinq acides différents, les concentrations des acides diminuant de 0,5 *n* et au-dessous de 0.1 *n* chaque fois, on peut observer que lorsque l'acidité augmente la formation des gels de tartrate ou de formiate est beaucoup plus retardée que dans les cas des acides acétique, citrique ou phosphorique. Naturellement la normalité lue sur ce graphique ne représente pas l'*excès* d'acide libre en plus de la quantité nécessaire pour réagir avec le silicate de sodium mais seulement la concentration de l'acide réellement mélangé avec un égal volume de silicate de densité 1,16. Pour obtenir l'excès d'acide libre, il faut soustraire 1,4 *n*, la normalité de l'acide nécessaire pour neutraliser un égal volume du silicate particulier employé et diviser le résultat par deux, puisque le volume de l'acide est doublé. Les gels contenant un très léger excès d'ions hydroxyle se forment très rapidement, presque immédiatement s'ils ne sont pas très dilués. Lorsque l'excès en ions H augmente, le temps de formation devient de plus en plus long. Pour chacun des acides mélangés avec le silicate de sodium, il existe une concentration en ions H pour laquelle la formation du gel n'aurait lieu que dans un temps infini. Pour des concentrations encore plus élevées d'un acide donné, le temps de formation de gel devient de nouveau mesurable, et il décroît très rapidement jusqu'à ce que la formation soit presque immédiate. Par exemple un mélange à volumes égaux de silicate (densité 1,16) et d'acide phosphorique 45 *n* donne un excellent gel en quelques minutes. Evidemment, l'influence déshydratante des molécules non ionisées des acides mélangés au silicate de sodium est un facteur très important. Une élévation de la température accélère aussi la formation du gel solide.

C'est un fait bien connu que la conductibilité spécifique de l'acide sulfurique est maximum pour une solution à 30 0/0 (environ) et que pour les solutions de concentrations plus élevées, elle décroît rapidement. En d'autres termes, il y a une concentration de l'acide sulfurique en excès, par exemple, au-dessous de laquelle les ions H exercent l'influence la plus forte sur la formation du gel d'acide silicique, mais au-dessus de laquelle l'influence déshydratante des molécules non ionisées d'acide sulfurique augmente rapidement, et devient finalement prépondérante. Avec le silicate de sodium de densité 1,16, ce point est atteint avec un acide sulfurique environ 7 *n* et un acide phosphorique environ 20 *n*.

La formation des cristaux dans les gels. — L'étude de nombreux minéraux cristallins montre l'influence de certains gels — ou gelées — sur la formation d'un cristal. Il est très probable que l'acide silicique gélatineux est l'ancêtre du quartz et que c'est par une déshy-

dratàtion graduelle qu'il s'est transformé en roche silicause très dure. Quand le tunnel du Simplon a été percé au travers des Alpes, les ouvriers ont plongé leurs mains dans un filon d'acide silicique gélatineux très tendre. Dans un milieu gélatineux, les réactions ont lieu dans des conditions favorisant la formation de filons cristallins. Par exemple, la réduction des sels d'or donne naissance à des cristaux d'or, veinant le gel qui devient ensuite du quartz. Une partie de ce développement est vérifiée par des expériences faites au laboratoire. Pour le géologue, une méthode expérimentale permettant de reproduire de tels processus naturels est de la plus grande valeur. Pour le chimiste, l'étude des réactions dans les gels permet un contrôle utile des concentrations relatives et des vitesses de réactions. Le physiologiste trouve dans ce sujet quelque relation avec la formation des substances cristallines dans le tissu animal. Dans cette conférence, les gels d'acide silicique ont été plus particulièrement étudiés, mais les autres gels se comportent de la même façon tout en agissant d'une manière moins effective.

Les nombreux mémoires de Cornu [17] sur l'importance des gels en géologie forment une grosse partie de la littérature.

Méthodes de travail. — J'ai trouvé commode de mélanger des volumes égaux de la solution de silicate de soude et de l'acide quelconque eu versant le silicate dans l'acide, en mélangeant rapidement et complètement. Avant que l'acide silicique ne devienne solide (4), un des sels devant réagir est mélangé avec oette solution qui est ensuite versée dans des tubes à essais. Après formation du gel, l'autre solution du gel devant entrer en réaction avec le premier est versée sur le gel. Cette solution doit avoir une pression osmotique supérieure à celle du gel pour que la réaction se fasse à l'intérieur du gel et non pas à la surface.

Eu égard à la commodité du temps de dépôt, la transparence du gel et au fait que le gel ne se brise pas lorsqu'il se contracte, la table suivante peut être utile :

Silicate de sodium de densité 1,06 avec un volume égal d'acide acétique *n* dépose en 6 heures.

Silicate de sodium de densité 1,06 avec un volume égal d'acide formique *n* dépose en 36 heures.

Silicate de sodium de densité 1,06 avec un volume égal d'acide chlorhydrique *n* dépose en 10 jours.

Silicate de sodium de densité 1,06 avec un volume égal d'acide sulfurique *n* dépose au bout d'un temps infini.

Silicate de sodium de densité 1,06 avec un volume égal d'acide nitrique *n* dépose en 4 semaines.

Silicate de sodium de densité 1,16 avec un volume égal d'acide acétique 3-*n* dépose en 1 heure.

Silicate de sodium de densité 1,08 avec un volume égal d'acide formique 3-*n* dépose en 48 heures.

(4) Quand le mélange d'acide silicique devient solide, on dit qu'il y a « dépôt ».

Silicate de sodium de densité 1,06 avec un volume égal d'acide chlorhydrique 2-n dépose en 5 jours.
Silicate de sodium de densité 1,06 avec un volume égal d'acide sulfurique 6-n dépose en 1 jour.
Silicate de sodium de densité 1,10 avec un volume égal d'acide nitrique 2-n dépose en 2 jours.
Silicate de sodium de densité 1,06 avec un volume égal d'acide acétique 0,5-n dépose en 3 minutes et est légèrement basique.

En versant le mélange avant qu'il ne se solidifie dans un tube en U, l'expérimentateur a un excellent moyen de contrôle des conditions. Les deux solutions réagissantes versées chacune dans une des branches du tube diffusent lentement à travers le gel et se rencontrent en formant souvent une ligne nette de précipité. Dans cette méthode, on peut employer n'importe quelle quantité des solutions.

J'ai trouvé avantageux d'employer des gels basiques en mettant moins d'acide qu'il n'est nécessaire pour neutraliser le silicate de sodium. De cette façon, j'ai obtenu un nouveau champ d'études très intéressant. Les sels basiques, par exemple, ne peuvent pas être étudiés dans des gels contenant un excès d'acide. Un mélange à volumes égaux de silicate de densité 1,06 et d'acide acétique 0,5 n est très légèrement basique et prend en 3 minutes environ. D'autres silicates peuvent être titrés pour obtenir des chiffres semblables.

Cristaux d'or. — L'or de Hatschek m'a paru si intéressant et si beau qu'il m'a semblé nécessaire de varier ses méthodes de préparation. Il employait un gel silicate de sodium, acide chlorhydrique et l'acide oxalique comme réducteur.

Pour obtenir la formation de magnifiques cristaux d'or étincelant brillamment au soleil, j'ai trouvé que la méthode la meilleure était de mélanger des volumes égaux de silicate de sodium de densité 1,06 et d'acide sulfurique 3 n. A 25 cc. de ce mélange, on ajoute 1 cc. d'une solution de chlorure d'or à 1 0/0. Ce gel se prend en une semaine environ. Puis le gel solide (dans un tube à essai) est recouvert avec solution à 8 0/0 d'acide oxalique. Au bout de quelques heures, des cristaux commencent à se former et leur développement est complet en quelques jours.

Cristaux d'iodure de plomb. — Des cristaux d'iodure de plomb ont été faits par d'autres expérimentateurs mais leur étude mérite d'être poursuivie. L'expérience suivante est des plus faciles et des plus belles. Un mélange de silicate de densité 1,06 et d'acide acétique n contenant 2 cc. d'acétate de plomb n par chaque 25 cc. est versé dans des tubes à essais. Après solidification du gel d'acide silicique, on verse dans les tubes de l'iodure de potassium 2 n. Il se forme rapidement une couche compacte d'iodure de plomb à la surface suivie bientôt d'une cristallisation au-dessous de la surface du gel. Au bout de quelques jours, des frondaisons semblables à des fougères se développent dans le gel mélangées avec de nombreuses plaques hexagonales.

Développement d'une théorie.

Théorie. — Dès le début de mon travail j'ai admis qu'un des points les plus importants de l'influence favorable des gels sur les réactions donnant naissance à des cristaux était la capillarité du gel. Pour vérifier ceci, j'ai placé une couche de silice finement pulvérisée dans un tube en U, je l'ai mouillée avec de l'eau pour chasser l'air, et j'ai rempli une des branches du tube avec une solution de bichromate de potassium et l'autre avec une solution de nitrate d'argent. La diffusion lente des deux sels à travers les espaces capillaires séparant les grains de silice a donné naissance à de magnifiques cristaux de bichromate d'argent. Ultérieurement, j'ai appris que Dreaper [18] avait déjà développé cette idée, en se servant non seulement d'une couche de sable mais aussi d'un simple tube capillaire.

Il m'a semblé utile d'étendre quelque peu la liste des substances pouvant jouer le même rôle dans ces formations de cristaux, et dans l'expérience décrite précédemment, je me suis servi de fleur de soufre au lieu de sable. J'ai rencontré quelques difficultés en tassant le soufre dans le tube, et de nombreux essais furent manqués à cause d'un trop grand tassement ne permettant plus la diffusion. J'ai employé un fil de platine pour chasser les bulles d'air restantes. Finalement, j'ai obtenu une bande magnifique de cristaux rouges de bichromate d'argent au point de rencontre des ions argent et des ions bichromate. Le sulfate de baryum est un bien meilleur remplaçant de gel que le soufre. De l'amiante bien tassé donne de très bons résultats. Il est certain qu'on ne peut pas alléguer que tout gel employé dans les expériences avait une membrane de soufre ou de sulfate de baryum.

Sans aucun doute, toute masse compacte de particules insolubles séparées avec des espaces capillaires convenables jouera le même rôle qu'un gel et favorisera la formation de cristaux. D'autres influences peuvent intervenir dans un gel véritable. L'adsorption, la pression [19] et la solubilité peuvent modifier beaucoup les espaces capillaires obtenus. Un composé insoluble plutôt amorphe qui se forme d'abord par la rencontre de deux solutions dans un tube relativement étroit peut ensuite régulariser les vitesses de diffusion de ces solutions de telle sorte que des cristaux de ce composé insoluble aient le temps de se former. Dans cette hypothèse, le géologue peut trouver peut-être une explication de l'aspect cristallin présenté par quelques liions de minéraux. Le physiologiste peut aussi en tirer quelques éclaircissements sur l'accumulation des dépôts cristallins dans le tissu animal.

Pour vérifier cette théorie, l'orifice d'un petit tube à essai a été recouvert d'une feuille de baudruche maintenue tendue par un lien de caoutchouc. Le tube a été rempli d'abord avec une solution d'iodure de potassium 0,1 n. On a pris soin de ne laisser aucune bulle d'air du côté intérieur de la membrane et d'essuyer l'extérieur du tube. Le tube a été ensuite plongé dans un petit gobelet contenant une solution saturée d'acétate de plomb. Il se forme tout de suite un précipité presque amorphe d'iodure de plomb sur la face

intérieure de la membrane, puis moins d'une minute après, on voit apparaître une pluie de magnifiques cristaux d'iodure de plomb dont le nombre augmente rapidement. Il est très facile d'obtenir des cristaux brillants d'iodure de plomb par refroidissement d'une solution de ce composé, mais dans cette expérience les solution étaient chaudes. En mélangeant les mêmes solutions dans un tubes à essai sans employer une membrane, on obtient une poudre jaune.

En opérant avec une membrane et des solutions de nitrate d'argent et de bichromate de potassium, il est très facile d'obtenir 1 gramme ou 2 de cristaux brillants de bichromate d'argent qui se déposent au fond du tube. Cette méthode pourrait peut-être donner de bons résultats pour la préparation de corps purs, puisque les cristaux ne sont pas mélangés avec un gel gênant. D'autres membranes minces semi-perméables peuvent être employées. Le papier de parchemin donne de bons résultats, mais la membrane la meilleure est la baudruche.

Le sulfate de baryum présente quelque inconvénient en analyse quantitative à cause de sa tendance à former des suspensions colloïdales qui ne se déposent que lentement. Il m'a paru intéressant comme expérience de précipiter le sulfate de baryum par la méthode du tube de diffusion et d'observer la vitesse de formation. Je pensais que si je plaçais une solution diluée d'un sulfate à l'intérieur du tube et que je la recouvrais de la membrane de baudruche de façon à ce qu'elle touche la solution, les cristaux de sulfate de baryum qui se formeraient sur la face intérieure de la membrane lorsque je plongerais le tube dans une solution plus concentrée d'un sel de baryum seraient plus gros que ceux obtenus habituellement et se déposeraient plus rapidement. L'expérience vérifia cette hypothèse. Il paraît possible en modifiant quelque peu cette expérience de l'employer pour le dosage des sulfates.

Pour étendre cette théorie plus loin, la seule utilité de la membrane de baudruche est d'empêcher un mélange brusque des solutions et soutenir mécaniquement le précipité presque amorphe qui se forme d'abord et qui fonctionne ensuite comme vraie membrane active.

L'iodure mercurique rouge en aiguilles de 2 cm. ou en plus petits cristaux, formant des bandes régulières (jusqu'à quarante bandes sur une distance de 8 cm.) peut être obtenu par diffusion d'une solution de chlorure mercurique dans un gel d'acide silicique contenant de l'iodure de potassium. Dans certaines conditions de concentration, il se forme des cristaux jaunes avec les aiguilles rouges mais ils se transforment finalement en iodure mercurique rouge. Les chlorures solubles exercent une influence remarquable sur la grandeur, la forme et l'arrangement des cristaux d'iodure mercurique.

Formation de bandes rythmiques. — La formation de bandes rythmiques de précipités a été observée pour la première fois par Liesegang, d'où le nom « d'anneaux de Liesegang ». Son expérience primitive consistait en la précipitation rythmique du chromate d'argent dans la gélatine. Une solution de nitrate d'argent était versée sur un gel solide contenant du chromate de potassium dilué.

Le précipité de chromate d'argent obtenu n'était pas continu mais était divisé par des brèches ou des espaces libres à intervalles réguliers.

Bandes d'iodure mercurique. — Un tube contenant un gel d'acide silicique (obtenu en mélangeant des volumes égaux de silicate de densité 1,06 et d'acite acétique n) et de l'iodure de potassium 0,1 n est recouvert avec du chlorure mercurique 0,5 n. Au bout de quelques jours des bandes d'iodure mercurique rouge cristallisé commencent à apparaître. Dans quelques tubes on a observé 40 bandes très nettement marquées sur une distance de 8 cm. Les espaces entre les disques minces contenaient de nombreux cristaux dispersés.

Dans un tube en U contenant au fond un gel, dans une branche du chlorure mercurique 0,5n et dans l'autre de l'iodure de potassium 0,1n, les bandes rouges très nettes d'iodure mercurique suivent la courbure comme des rangs de soldats pivotant dans une formation régulière. L'excès de chlorure mercurique qui diffuse dans le gel réagit avec l'iodure mercurique rouge en donnant un sel double incolore. Ceci donne l'apparence de bandes d'ombres suivant à l'arrière-garde.

La présence de glucose dans le gel rend les anneaux beaucoup plus nets. Au contraire, le chlorure de sodium gêne la formation des anneaux et en quantité suffisante l'empêche complètement. Dans un gel de la composition décrite ci-dessus mais contenant en plus 10 0/0 de chlorure de sodium, l'iodure mercurique ne cristallise pas en aiguilles rouges ordinaires, mais donne de gros agrégats cristallins et il ne se forme presque pas d'anneaux. Les cristaux sont dispersés d'une façon irrégulière. L'addition de 25 0/0 de poids du gel de chlorure de sodium donne naissance à des agrégats cristallins encore plus dispersés. On n'aperçoit ni aiguilles ni anneaux. Comme un gel préparé à partir de silicate de sodium et d'acide chlorhydrique contient une quantité notable de chlorure soluble, on ne peut pas obtenir la formation d'anneaux nets de chlorure mercurique dans de telles conditions.

Ceci peut expliquer pourquoi les premiers savants qui étudièrent cette question ne signalent pas les magnifiques anneaux qu'il est possible d'obtenir avec l'iodure mercurique.

Bandes d'or. — A 25 cc. d'un mélange à volumes égaux de silicate de densité 1,16 et d'acide sulfurique 3n, on ajoute 1 cc. de chlorure d'or. Le gel solide qui se forme au bout de deux ou trois jours est alors recouvert d'une solution saturée d'acide oxalique (environ 8 0/0). Au fur et à mesure que l'acide oxalique diffuse dans le gel, le chlorure d'or est réduit. Il se forme une série de magnifiques anneaux colorés d'or colloïdal avec des cristaux d'or brillants dispersés dans le gel. La couche supérieure des premières bandes est rouge, la suivante bleue et celle d'après verte. Un espace relativement clair au-dessous de cette couche est suivi par une autre zone rouge, bleue, verte. Ordinairement après les premiers arcs-en-ciel, le rouge n'apparaît plus. On peut obtenir une douzaine et plus de telles bandes complexes, dans un tube à essai ordinaire, les bandes supérieures mesurant environ 1 centimètre d'épaisseur.

On a fait varier les concentrations du chlorure d'or et de l'acide oxalique sans que les résultats obtenus soient modifiés. Cependant, si le gel est préparé avec un silicate de densité 1,06 et de l'acide sulfurique 3n (le gel prend en une semaine) les bandes d'or colloïdal n'apparaissent pas, où seulement extrêmement faibles, mais il se forme des cristaux d'or jaune très brillants dans le gel, remarquablement beaux dans un rayon de soleil.

Ces anneaux avaient été obtenus auparavant, mais j'ai trouvé que l'emploi de l'acide sulfurique pour la préparation du gel était une grande amélioration. Lorsqu'on emploie de l'acide chlorhydrique, les bandes obtenues sont beaucoup moins belles. Avec l'acide acétique au lieu d'acide sulfurique, il n'y a pas formation de bandes, mais le gel est coloré uniformément par de l'or colloïdal bien violet. Cependant en ajoutant à un gel à l'acide acétique une grande quantité de sulfate de sodium, il se forme quelques bandes obscures. Evidemment l'influence des sulfates est un facteur très important.

Davies [20] a montré depuis que ces anneaux d'or sont dus aux variations diurnes et nocturnes du soleil. La lumière catalyse la formation de l'or colloïdal.

Bandes de chlorure mercurique basique. — Il se forme des anneaux remarquables de cristaux brun noir lorsqu'une solution de chlorure mercurique 0,5n diffuse dans un gel d'acide silicique à réaction légèrement basique. C'est dans un gel obtenu en mélangeant des volumes égaux de silicate de densité 1,06 et d'acide silicique 0,5n que l'on observe les plus beaux anneaux. Dans les gels contenant un plus gros excès de base, les cristaux isolés sont plus petits et les bandes plus compactes. Dans quelques cas, les intervalles entre les bandes ne contiennent aucun cristal, mais ce n'est pas habituellement vrai. Lorsqu'un gel légèrement basique contenant du glucose, est recouvert d'une solution de chlorure mercurique, il se forme une masse grise de bandes étroitement serrées, jusqu'à 100 sur une distance de 8 cm.

Bandes de chromate de cuivre. — La formation d'anneaux de chromate de cuivre dans un gel d'acide silicique à réaction très légèrement basique permet une étude détaillée de ce phénomène. Les anneaux d'or sont quelquefois plus beaux, mais la netteté des couches de chromate de cuivre et la clarté parfaite des intervalles surpassent celles de toutes les autres réactions.

Un gel obtenu en mélangeant des volumes égaux de silicate de densité 1,06 et d'acide acétique 0,5n est rendu 0,1n en bichromate de potassium (avant solidification) et est ensuite recouvert de sulfate de cuivre 0,5n. Au bout d'un jour ou deux, il se forme des bandes de chromate de cuivre d'apparence amorphe. La première couche est souvent assez épaisse, un centimètre ou plus, puis vient ensuite un espace clair sans aucune trace de précipité de chromate de cuivre, en-dessous une bande beaucoup plus mince, puis de nouveaux espaces et de nouvelles bandes, les espaces augmentent régulièrement. Ces distances relatives varient non seulement avec les concentrations initiales des solutions réagissantes mais aussi avec les volumes de la solution de chromate de potassium dans

le gel et de la solution de sulfate de cuivre surnageante. Il est visible, naturellement, que ces volumes relatifs influencent beaucoup les vitesses de décroissement des concentrations initiales.

Théorie de la formation des bandes. — Les preuves expérimentales données ci-dessous justifient le perfectionnement d'une théorie plus détaillée de la formation rythmique de bandes.

Pour illustrer cette théorie, nous allons étudier la formation des bandes de chromate de cuivre.

Le gel (un gel d'acide silicique à réaction légèrement basique) contient une solution diluée d'un chromate et au-dessus, dans le tube se trouve une solution d'un sel de cuivre. Les ions cuivre diffusent dans le gel, rencontrent les ions chromate et donnent naissance à une couche de chromate de cuivre insoluble à la surface du gel. Les ions chromate immédiatement au-dessous de cette zone de précipitation diffusent dans cette région et rencontrent les ions cuivre qui s'avancent en augmentant ainsi l'épaisseur de la couche de chromate de cuivre. D'après la loi de diffusion de Fick, la vitesse de diffusion est plus grande lorsque la différence entre les concentrations des ions chromate dans deux couches contignës est plus grande, c'est-à-dire juste au-dessous de l'avant de cette bande qui épaissit de chromate de cuivre. Il en résulte que la concentration en ions chromate de la région voisine de la bande diminue plus vite que celle de la région située au-dessous. Finalement, les ions cuivre doivent avancer à quelque distance au-delà de la bande pour trouver une concentration en ions chromate telle que le produit de solubilité du chromate de cuivre soit dépassé et qu'une nouvelle bande se forme. Ceci se reproduit plusieurs fois. Naturellement si les ions cuivre sont retardés suffisamment, la concentration des ions chromate aura le temps de devenir uniforme dans le gel clair restant et il ne se produira pas d'espace clair. Donc si la diffusion des ions cuivre est retardée par un moyen quelconque, les espaces clairs diminuent en épaisseur, les bandes sont plus près l'une de l'autre. Si on forme des bandes de ferrocyanure de cuivre dans des conditions semblables, elles se fondent presque après que la première couche atteint une épaisseur de quelques centimètres. Cependant elles sont distinctes et semblables à de l'agate. Un précipité de ferrocyanure de cuivre retarde beaucoup la diffusion des ions qui lui donne naissance, nous avons donc là la condition nécessaire pour réduire les espaces clairs à une épaisseur minimum (5).

En pratique, le meilleur milieu pour obtenir des anneaux est un gel d'acide silicique, cependant j'ai obtenu des bandes distinctes d'iodure mercurique dans des gels d'arséniate de manganèse et d'arséniate ferrique. Dans une expérience, j'ai obtenu de bons anneaux de bichromate d'argent dans de la fleur de soufre peu tassée. D'après cette expérience et d'autres il est évident qu'un gel n'est pas absolument nécessaire.

(5) W. H. Chapin m'a montré un tube, d'un mètre de long, contenant de nombreuses bandes nettes de chlorure d'ammonium. L'ammoniaque a diffusé par une extrémité et l'acide chlorhydrique par l'autre. Il n'a pas employé de gel. L'air joue le rôle du sel.

La perméabilité du gel modifiée par la présence de divers sels et sucres, par exemple, est un facteur important.

Avec l'iodure mercurique dans un gel d'acide silicique, la présence d'une quantité suffisante de chlorure de sodium empêche complètement l'arrangement des cristaux en anneaux. D'autre part, le glucose, dans un gel semblable, favorise beaucoup la formation d'anneaux d'iodure mercurique. Dans une autre expérience, le glucose a produit une grosse augmentation du nombre d'anneaux du chlorure mercurique basique. Cette influence très marquée de quelques sels donne une grande importance aux choix de l'acide employé pour préparer le gel. L'acide chlorhydrique est mal choisi lorsqu'on veut obtenir des anneaux d'iodure mercurique.

Toutes les bandes ne sont pas formées par des couches denses. Une exception remarquable est le cas du chlorure mercurique basique dans un sel très légèrement basique. Les cristaux brillants, en forme de plumes de ce gel sont quelquefois assez largement disséminés quoique disposés en couches distinctes. Les espaces entre ces anneaux ne sont que rarement dépourvus de cristaux.

L'expérience de « l'espace mort » de Liesegang [21] confirme la théorie exposée dans ce mémoire. Il remplissait un tube de verre (ouvert aux deux extrémités) avec de la gélatine contenant 10 0/0 de chlorure de sodium. Ce tube était alors plongé dans une solution de nitrate d'argent qui diffusait dans le gel par les deux extrémités du tube en donnant naissance à deux bandes de chlorure d'argent. Cependant, ces deux anneaux de chlorure d'argent ne se rejoignaient pas au milieu du tube. Un espace mort clair restait au centre du tube et ne contenait pas du tout de chlorure de sodium. Au début, il y a diffusion du sel dans des directions opposées. Il ne se forme pas d'espace mort lorsqu'un gel contenant une substance qui ne diffuse pas telle que l'albumine est plongé dans l'acide métaphosphorique.

Gels vibrants. — Des gels d'acide silicique présentant une grande tendance à se contracter peuvent être préparés quoique ce ne soit nullement une caractéristique générale. Holmes, Kaufman et Nicholas [22] ont ajouté un silicate de densité 1,15 à un égal volume d'acide chlorhydrique 6 *n*. On verse ensuite ce mélange dans une grosse bouteille à lait (d'un volume d'un demi-litre) de façon à la remplir à moitié, on bouche la bouteille et on l'abandonne pendant quelque temps. Quelques jours après, la bouteille et le gel rendent un son musical éclatant lorsqu'on frappe la bouteille contre le bois. Un mélange semblable versé dans une bouteille enduite intérieurement de vaseline se contracte beaucoup après formation du gel et il sort beaucoup de liquide (synérésis). Ce mélange ne vibre que très légèrement lorsqu'on le frappe avec du bois. Le gel adhère au verre et, en essayant de se contracter, il acquiert de la rigidité due à la tension. Puisque le gel n'adhère pas à la vaseline, il peut se contracter librement et s'arracher de telles surfaces, ce qu'il fait.

Nous nous sommes décidés finalement à employer des tubes à essais ordinaires 150 × 17 mm. Le volume de gel employé dans expérience était de 20 cc. et remplissait plus de la moitié du tube.

Quand nous avons voulu mesurer le ton exact des gels vibrants, nous avons rencontré de nouvelles difficultés. La qualité du son produit en frappant les tubes de gel était si différente de celle du son d'un piano, d'une sirène ou d'un sonomètre que nous avons été incapables d'obtenir des comparaisons exactes. Nous avons été obligés d'employer une vieille boîte à musique dans laquelle le son était produit en faisant frapper des dents métalliques de différentes longueurs sur un cylindre tournant. On a pu facilement calibrer ce clavier et déterminer la fréquence de vibration de chaque dent. On obtenait ainsi un son ayant à peu près la même qualité que celui des gels vibrants. Nous aurions pu nous servir de diapason, mais ce n'était pas commode.

Comme il a été montré plus haut, la hauteur du son ne varie pas avec la longueur de la colonne de gel. Par exemple des colonnes de gel de 60 mm., 90 mm. et 120 mm. de hauteur, mais de diamètre égal, vibrent avec une fréquence de 1024 par seconde, deux octaves au-dessus du *do* moyen, ce qui montre que les vibrations ne sont pas longitudinales. Nous avons ensuite préparé des colonnes de longueurs égales, mais de diamètres différents. La fréquence de vibration de la colonne de 34 mm. de diamètre est de 341 par seconde; celle de la colonne de 25 mm. de diamètre de 640 par seconde et celle de la colonne de 15 mm. de diamètre, de 1252 par seconde. Il est évident que la fréquence de vibration varie à peu près comme l'inverse du diamètre, et que par conséquent les vibrations sont transversales.

Nous avons trouvé que le son monte lorsque la concentration de l'acide silicique formé augmente.

Il est important de remarquer que le son est plus élevé pour les gels préparés avec les acides les plus ionisés. Il est évident que, jusqu'à un certain point, le son s'élève lorsque la concentration en ions hydrogène augmente, dans le cas des gels préparés à partir des acides minéraux. Le comportement des gels préparés avec les acides organiques présente un contraste frappant. Lorsque l'excès des acides acétique, propionique ou formique augmente, le son baisse.

Gels adsorbants. — Van Bemmelen [23] a observé, en 1897, que l'acide silicique séché adsorbe divers gaz et vapeurs et aussi enlève certaines substances de leur solution. Marcus, en 1911, a indiqué l'emploi d'un gel de silice comme adsorbant pour certains constituants indésirables des gaz et des liquides. Patrick [24] et ses collaborateurs [25, 26, 27, 28] ont amélioré les méthodes de séchage de l'acide silicique pour « l'activer » et ont étudié son emploi pour la séparation et la récupération des vapeurs et des gaz. Wilson et Parsons ont séché et activé un précipité d'hydroxyde ferrique et ont obtenu ainsi un bon gel adsorbant.

Puisque la silice hydratée et l'oxyde ferrique hydraté se comportent l'un comme un acide et l'autre comme une base, on a pensé qu'un mélange intime des deux pouvait être intéressant comme adsorbant. Les auteurs ont obtenu ce mélange intime en ajoutant une solution de chlorure ferrique à une solution de silicate de sodium. Le précipité gélatineux formé, n'était vraisemblablement

pas un silicate ferrique, car l'hydrolyse d'un tel sel doit être pratiquement complète. L'étude aux rayons X du gel séché ne montra aucune indication de structure cristalline. Cette preuve, cependant, n'est pas concluante.

Quoique ce travail fût commencé avec un gel formé d'un mélange de silice hydratée at d'oxyde ferrique hydraté, il se trouva être simplement une introduction à une meilleure méthode de préparation d'un gel de silice plus poreux que d'ordinaire.

Préparation d'un gel oxyde ferrique-silice. — Quand une solution de chlorure ferrique est versée lentement, et en agitant dans une solution diluée de silicate, il se forme un peu de précipité à chaque nouvelle goutte ajoutée jusqu'à ce que l'on obtienne une quantité maximum de précipité. Au voisinage de ce maximum, le mélange est neutre. On doit ajouter du chlorure ferrique jusqu'à ce que la neutralité soit dépassée, au moins jusqu'à ce qu'on obtienne un précipité jaune se déposant lentement et présentant une légère teinte rougeâtre. Nous avons employé un verre soluble blanc de densité 1,375 dans lequel le rapport de Na^2O à SiO^2 est de 1 à 3,5. Nous avons ajouté 1440 cc. d'une solution de chlorrure ferrique 2 *n* à 500 cc. de la solution concentrée de verre soluble étendue à 10 litres. Ceci implique l'emploi d'un plus grand excès de chlorure ferrique qu'il n'est réellement nécessaire pour la réaction. Il suffit d'environ 1000 cc. de chlorure ferrique 2 *n* pour rendre la solution approximativement neutre. Il est préférable d'attendre deux ou trois jours avant de filtrer le mélange. La coloration devient brun ronge foncé. Après filtration, la masse humide est étendue sur des plateaux à fond de toile et séchée dans une pièce chaude à l'aide d'un ventilateur. Au bout de quelques jours, les morceaux deviennent durs et cassants. Ils sont alors chauffés dans la vapeur, puis lavés à l'eau chaude jusqu'à disparition de toute trace de chlorures. Après séchage à la température ordinaire, le gel rouge est activé en le chauffant à 135-145° pendant environ 12 heures. Juste avant de l'employer, le gel subit une dernière activation par un chauffage à 150° dans un courant d'air sec jusqu'à poids constant.

Traitement acide. — Pour enlever l'oxyde de fer insoluble, le gel séché est agité une nuit avec l'acide chlorhydrique 6 *n*. L'action est accélérée si on emploie d'abord de l'acide chaud. Par ce traitement, l'oxyde est transformé en chlorure ferrique soluble, qui s'enlève rapidement par lavage, en laissant un gel blanc, dur, de silice hydratée. Le produit est lavé à l'eau chaude jusqu'à disparition de traces de chlorures.

La facilité avec laquelle même l'acide chlorhydrique 2 *n* enlève l'oxyde ferrique vient à l'appui de la théorie que le gel rouge n'est pas un silicate ferrique mais un mélange d'adsorption intime d'hydrate ferrique par la silice hydratée formé au moment de la précipitation. En outre, la silice obtenue après l'enlèvement de l'oxyde ferrique n'est pas dispersée colloïdalement dans la solution, elle n'est pas non plus gélatineuse, mais elle conserve le volume et la rigidité de la masse primitive.

Après l'activation habituelle le « gel de fer » peut adsorber 50 0/0 de son propre poids de benzène dans un courant d'air (132 cc. par

minute) saturé à 30°, au lieu de 32,5 0/0 pour le gel de silice de Patrick (quoique chimiquement le même) dans les mêmes conditions.

Autres gels oxyde métallique-silice. — Des gels contenant des oxydes d'aluminium, de chrome, de calcium et de cuivre mélangés avec de la silice ont été préparés en ajoutant 0.22 d'un équivalent de chlorure métallique dans 500 cc. de solution, à 50 cc. du sirop de verre soluble concentré étendus à un litre. Ces proportions donnent les quantités maximum des précipités et les solutions sont très près de la neutralité. Ils sont séchés, chauffés à la vapeur, traités par l'acide, lavés, séchés et activés comme il a été indiqué ci-dessus. Un gel oxyde de nickel-silice a aussi été préparé, mais, dans ce cas, on obtient un meilleur gel en ajoutant 1 l. de la solution diluée de verre soluble à 110 cc. de chlorure de nickel $2n$. Ces gels ont été comparés au point de vue de leur pouvoir adsorbant pour le benzène d'un courant d'air (132 cc. par minute) saturé à 30°. Dans le cas du gel de nickel, la vitesse est de 236 cc. par minute.

Action des gels de silice sur le pétrole — Le gel de silice a été employé avec succès pour enlever des composés sulfurés gênants dans les fractions de distillation du pétrole. Nous avons essayé de filtrer l'huile brute de Lima contenant 0,96 0/0 de soufre sur un « gel de fer » et nous avons trouvé ce gel nettement plus efficace pour enlever le soufre que le type ordinaire de gel de silice préparé suivant les brevets de Patrick. Les deux gels avaient été pulvérisés de façon à ce qu'une moitié passe à travers des tamis de 40 à 100 mailles et l'autre moitié dans des tamis de 100 à 120 mailles. Dix grammes de poudre étaient agités avec 40 grammes d'huile et le mélange était jeté sur un filtre formé d'une couche de 10 grammes de gel pulvérisé dans un tube de 1^{cm},6 de diamètre. La filtration était activée par une pression d'air égale sur les deux tubes, de façon à obtenir 10 grammes de filtrat pour l'analyse :

Enlèvement des composés sulfurés de l'huile brute de Lima par différents types de gel de silice.

Gel adsorbant	Teneur en soufre de l'huile	
	Avant filtration 0/0	Après filtration 0/0
Gel de silice	0.96	0.67
« Gel de fer »	0.96	0.33

Les premières fractions filtrées au travers du « gel de fer » étaient aussi incolores que l'eau, les fractions suivantes prenaient peu à peu une teinte jaune clair, puis une coloration plus foncée, jusqu'à ce que finalement les capillaires les plus gros soient obstrués par la substance colloïdale. Le gel de silice de Patrick ne décolore pas apparemment l'huile brute de Lima. La substance

adsorbée peut être brûlée à 600-700° et les gels peuvent servir de nouveau.

Adsorption de l'azote aux basses températures. — R. B. Moore, du bureau des Mines, a comparé le « gel de fer » avec le gel de silice de Patrick, au point de vue de leur capacité de séparation de l'azote de l'hélium à la température de l'air liquide. La période de temps pour le gel de silice est de 26 minutes, tandis que pour le « gel de fer » elle est de 35 m. 5. Par « période de temps » il entend le point auquel l'interruption de l'adsorption se place.

Rétention du toluène. — Katz et Hall, du bureau des Mines, ont comparé le gel de silice des auteurs avec le meilleur charbon du bureau pour l'adsorption du toluène et sa rétention : Par leur essai de saturation, ils signifient la quantité de toluène adsorbé par gramme de l'adsorbant activé lorsqu'on l'expose à une vapeur saturée de toluène à 25°. Par rétention, ils signifient la quantité de gaz adsorbé retenue, apparemment sous une forme dont on ne peut pas facilement se débarrasser. Le charbon adsorbe seulement 42,1 0/0 de toluène et en retient 21,5 0/0 tandis que notre gel de silice adsorbe 56,6 0/0 et, après nettoyage, il ne retient que 3 0/0 de toluène.

Discussion. — La perte de molécules d'eau durant le séchage donne une structure capillaire au gel de silice ordinaire. Dans nos gels, il existe tous ces capillaires et en outre de plus gros formés par l'enlèvement de l'oxyde ferrique ou d'un autre oxyde métallique. C'est un fait bien connu que les meilleurs charbons pour adsorber les gaz sont ceux qui ont des capillaires plus gros. Dans cet ordre d'idée, il est digne de remarque que l'huile brute de Lima est parfaitement décolorée par le « gel de nickel » et par le « gel de fer » tandis que le gel de silice de Patrick ne la décolore pas. Notre gel traité par l'acide est blanc comme la craie et moins dense que le gel de silice clair vitreux.

Heureusement pour l'économie du procédé, le chlorure ferrique employé est entièrement récupéré par le traitement du gel rouge par l'acide chlorhydrique. Le chlorure de nickel et les autres sels métalliques peuvent être récupérés de la même façon et employés de nouveau pour la précipitation du gel.

Les efforts faits pour obtenir un gel poreux en mélangeant avec un gel quelconque une substance soluble qui puisse être enlevée par lavage après séchage du gel n'ont pas donné des résultats très satisfaisants. Dans une demande de brevet, nous avons indiqué qu'une porosité excellente est obtenue en préparant un mélange intime d'oxyde métallique hydraté et de silice hydratée par précipitation mutuelle.

Le gel rouge obtenu dans la préparation du « gel de fer » blanc contient lorsqu'il est sec du Fe^2O^3 et du SiO^2 dans le rapport de 1 à 3.

Ces diverses formes de gel de silice peuvent servir pour récupérer les solvants, pour dessécher l'air des hauts-fourneaux et l'air employé dans les procédés de réfrigération, pour récupérer l'acide sulfureux et des oxydes d'azote, pour adsorber les mauvaises odeurs de l'air, les composés du soufre et les substances donnant

des gommes dans les huiles de pétrole, pour décolorer certains liquides, pour récupérer la gazoline du gaz naturel et pour d'autres usages.

Traitement des gels par la chaleur humide. — En continuant le travail [30] précédent, nous nous sommes rendu compte de l'avantage que présentait un séchage extrêmement lent. Au lieu de mettre une couche de 2 cm. d'épaisseur de précipité sur les claies de séchage, nous y avons placé une fois une couche de 8 cm. Le séchage fut en outre retardé à cause d'un temps humide qui dura quelques semaines. Le gel obtenu finalement dans cette expérience avait un pouvoir d'adsorption pour le benzène un tiers plus élevé que celui du meilleur gel obtenu auparavant. Il semblait donc nécessaire de poursuivre l'étude des conditions de séchage.

Appareil d'adsorption. — L'appareil d'adsorption employé pour les mesures données dans ce mémoire est représenté par la figure 1.

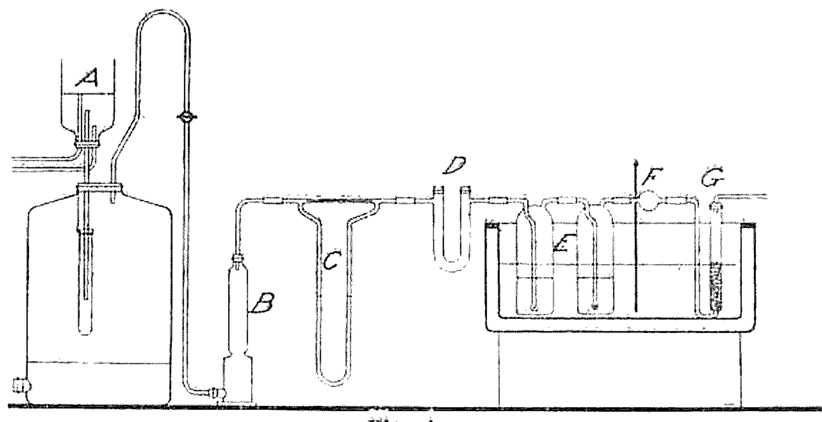


Fig. 1.

Pour obtenir une pression constante d'air, on a employé le système bien connu représenté sur la gauche. L'eau du robinet entre dans le flacon renversé A (dont on a coupé le fond) par le tube inférieur. Le niveau de l'eau dans A s'élève jusqu'à ce que l'eau s'écoule dans l'évier par le tube supérieur.

L'eau coule aussi de A dans un tube à essai suspendu dans un grand flacon aspirateur par le tube du milieu. L'eau qui entre dans le flacon aspirateur déplace un égal volume d'air humide qui passe dans un tube muni d'un robinet. La vitesse d'écoulement est constante, parce que le niveau de l'eau entre le sommet du tube d'écoulement supérieur et le sommet du tube à essai est maintenu constant.

Le courant d'air est séché sur du chlorure de calcium dans la colonne B et la vitesse d'écoulement est mesurée par l'appareil C. Cet appareil, un tube en U de 5 mm. de diamètre intérieur, est partiellement rempli avec un liquide non volatil et est traversé en haut par un tube capillaire. La vitesse d'écoulement est mesurée par la différence des niveaux en se rapportant à une courbe de calibrage préparée avant l'expérience.

Après un dernier séchage sur le chlorure de calcium du tube D, le courant d'air passe dans les saturateurs E, dans un appareil pour arrêter les gouttelettes F et le tube d'adsorption G.

Les saturateurs sont des flacons de verre, préparés spécialement de façon à ce qu'il y ait le moins de contact possible des vapeurs avec le caoutchouc. Une simple boule F remplie de coton-verre peu serré retient toutes les gouttelettes de liquide provenant de E. Le tube à adsorption G de la forme ordinaire contient environ 10 grammes de gel de silice. En pesant ce tube, il faut prendre soin de fermer les deux branches du tube par des bouts de caoutchouc. Le récipient contenant le bain dans lequel sont plongés les saturateurs et le tube d'adsorption est formé de deux marmites profondes placées l'une dans l'autre et séparées par un espace rempli de laine minérale. On a versé de la cire d'abeille sur le haut de la laine pour retenir l'eau qui jaillit du bain. L'extérieur est entouré de papier d'amiante. Comme les mesures sont faites à 30°, on maintient facilement la température constante à moins de 0,1 par radiation de trois lampes de 45 watts à filaments de charbon placées au-dessus du bain. Ces lampes sont allumées ou éteintes et placées à une distance convenable pour obtenir la température nécessaire. L'avantage de chauffage par la partie supérieure consiste en ce que les tubes exposés sont maintenus à une température supérieure de 8° à celle du bain, ce qui est un point très important.

Avant de connaître ce fait, les expériences étaient troublées par suite de la condensation des vapeurs dans les tubes connecteurs. De plus, on a trouvé qu'il était nécessaire de tenir les portes et les fenêtres soigneusement fermées pendant une expérience à cause des courants d'air froid. On a installé un agitateur.

Lorsqu'on fait une mesure, le gel à essayer est placé dans le tube à adsorption et suspendu dans un bain d'air maintenu à 140-200°. On fait passer dans le tube un courant d'air sec, 250 cc. par minute, jusqu'à ce que le poids soit constant. Ce procédé d'activation demande une heure ou deux.

La perte d'eau à 200° est presque exactement la même qu'à 150°. Après avoir relié le tube à adsorption avec le restant de l'appareil, on y fait passer le courant d'air, saturé avec du benzène ou tout autre liquide contenu dans E, à la vitesse de 182 cc. par minute jusqu'à ce que le tube à adsorption n'augmente plus de poids, ce qui est une question de 4 ou 5 heures.

L'adsorption dans ces conditions données est calculée en 0/0 du poids du gel.

Ebullition avec l'acide chlorhydrique chaud. — Dans un premier travail, que j'ai fait avec Andersen, nous avons trouvé que le produit final paraissait avoir un pouvoir d'adsorption plus grand lorsqu'on traite le gel rouge séché (oxyde ferrique hydraté-silice) par l'acide chlorhydrique chaud au lieu d'employer l'acide froid. Mais aucun essai n'avait été fait pour maintenir l'acide chaud. Nous avons essayé de faire bouillir le gel rouge dans l'acide chlorhydrique 6*n* dans un appareil avec un réfrigérant à reflux relié à un soxhlet. Cet appareil permet un traitement par l'acide chlorhy-

drique chaud avec enlèvement intermittent du produit de la réaction : le chlorure ferrique. Quand le gel est débarrassé de fer, ce qu'indique le changement de coloration, l'acide est remplacé par de l'eau et le gel est lavé jusqu'à disparition des ions Cl. Après séchage, ce gel est léger et crayeux et très différent des gels plutôt durs et vitreux obtenus auparavant. Il adsorbe 115 0/0 de son poids de benzène dans un courant d'air sec saturé avec du benzène à 30°, tandis que les gels précédents avaient un pouvoir d'adsorption étalon de 50 0/0. Pour savoir si l'amélioration était due à l'acide chaud ou simplement à la chaleur humide, l'oxyde ferrique d'un gel rouge a été enlevé par l'acide chlorhydrique 9 *n* froid et le produit blanc bouilli dans l'eau pendant 3 heures. Un autre échantillon du même gel a été plongé dans l'acide chlorhydrique 9 *n* à 100° jusqu'à enlèvement complet du fer. Les deux gels ainsi préparés ont pratiquement la même capacité d'adsorption.

Evidemment le bénéfice supplémentaire d'un traitement à l'acide chaud comparé avec celui à l'acide froid est dû presque entièrement à un contact prolongé avec de l'eau à 100° ou à une température de quelques degrés supérieur, naturellement, la réaction est accélérée par la chaleur.

Le traitement par la chaleur humide doit « fixer » la structure du gel de sorte qu'il conserve sa forme lors d'un séchage ultérieur, car le produit obtenu se contracte beaucoup moins que ceux préparés par toute autre méthode.

Ebullition avec l'acide sulfurique dilué. — Puisque la forme crayeuse du gel de silice a des applications commerciales évidentes pour la récupération des solvants, l'enlèvement des composés sulfurés et la décoloration des huiles de pétrole et dans d'autres procédés, on a observé que l'ébullition du gel brut avec un acide volatil tel que l'acide chlorhydrique n'était pas un procédé idéal.

En employant l'acide sulfurique 6 *n*, il n'est pas nécessaire d'employer un réfrigérant à reflux.

L'acide sulfurique dilué bouillant au-dessous de 100°, il n'y a perte d'acide que par entraînement. Le gel préparé avec l'acide sulfurique chaud est aussi adsorbant que le gel préparé avec l'acide chlorhydrique.

Degré exact de séchage avant le traitement humide par la chaleur. — Dans notre premier travail, nous avons séché le gel brut rouge jusqu'à ce qu'il ait une structure rigide sans déterminer un degré exact d'humidité. Une analyse ultérieure nous a montré que la plupart de ces gels bruts contiennent environ 35 0/0 d'eau. Dans le but de déterminer le degré exact de séchage avant le traitement par la chaleur humide, nous avons comparé différents échantillons du même gel, séchés à différents degrés, mais ayant tous été traités par l'acide chlorhydrique bouillant 6 *n* pendant le même temps. Les résultats montrent clairement que ces gels doivent être séchés au-dessous d'une teneur en eau de 70 0/0 mais pas inférieure à 50 0/0.

Effet de synérésis sur les gels partiellement séchés. — Dans une expérience, un gel brut qui avait été séché très lentement jusqu'à

une teneur en eau de 60 0/0 a été placé dans un flacon pour le conserver tel que jusqu'à ce qu'on en ait besoin.

Après un séjour de 8 ou dix jours dans le flacon fermé, nous avons observé des gouttes d'eau ou de solution aqueuse qui couvraient les morceaux solides comme de la « sueur ». Ce phénomène de synérésis sans évaporation est bien meilleur que le vieillissement à l'air libre ou qu'aucun vieillissement. En fait, après le phénomène de transpiration, le produit obtenu est le meilleur adsorbant. Certainement, il doit y avoir un réarrangement des particules du gel pendant le vieillissement de façon à donner la structure la plus solide.

Les valeurs données dans la table représentent la saturation pratique des gels quoique, dans quelques cas, cette saturation demande 18 heures et dans d'autres cas 2 heures. Un courant d'air saturé à 30° a toujours été employé, sauf dans le cas de l'amylène où la température était de 25°. La vitesse d'écoulement était de 60 cc. par minute pour l'amylène, l'éther et le bromure d'éthyle; 132 cc. par minute pour le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone et le benzène et de 260 cc. par minute pour le toluène, la gazoline et l'o-xylène. A l'exception de la gazoline, les produits employés sont produits purs pour la recherche.

Adsorption des vapeurs à 30°.
(Dans un courant d'air saturé avec la vapeur).

Vapeur adsorbée	Gel de Patrick	Gel de fer	Gel traité par la chaleur
	0/0	0/0	0/0
Benzène	32.2	62.0	126.0
Toluène	33.1	63.0	119.0
o-Xylène	33.1	62.0	120.0
Tétrachlorure de carbone	57.7	120.0	222.0
Sulfure de carbone	44.0	91.5	182.0
Chloroforme	55.7	107.0	202.0
Bromure d'éthyle	57.1	107.0	208.0
Ether	30.5	54.3	108.0
Gazoline 80° à 90°	27.6	»	69.0
Amylène	25.9	53.1	96.7

Le « gel de fer » du présent mémoire est très supérieur au « gel de fer » de notre premier travail, et ceci est dû à un séchage très lent.

Dans le graphique 2, on a porté en ordonnées les pourcentages de chloroforme adsorbé et en abscisses le temps en heures.

La courbe 1 correspond à mon gel traité par la chaleur, la courbe 2 au gel de Patrick. Le palier, au voisinage de la saturation, est très difficilement placé pour les deux courbes. Les trois courbes pour gel de l'amylène dans le graphique 3 sont encore plus significatives. Le Patrick est cristallin, mais il est opaque et a une apparence un peu vitreuse avec des capillaires assez gros ; le gel traité par la chaleur est entièrement crayeux parce qu'il contient de plus gros capillaires que les deux autres gels.

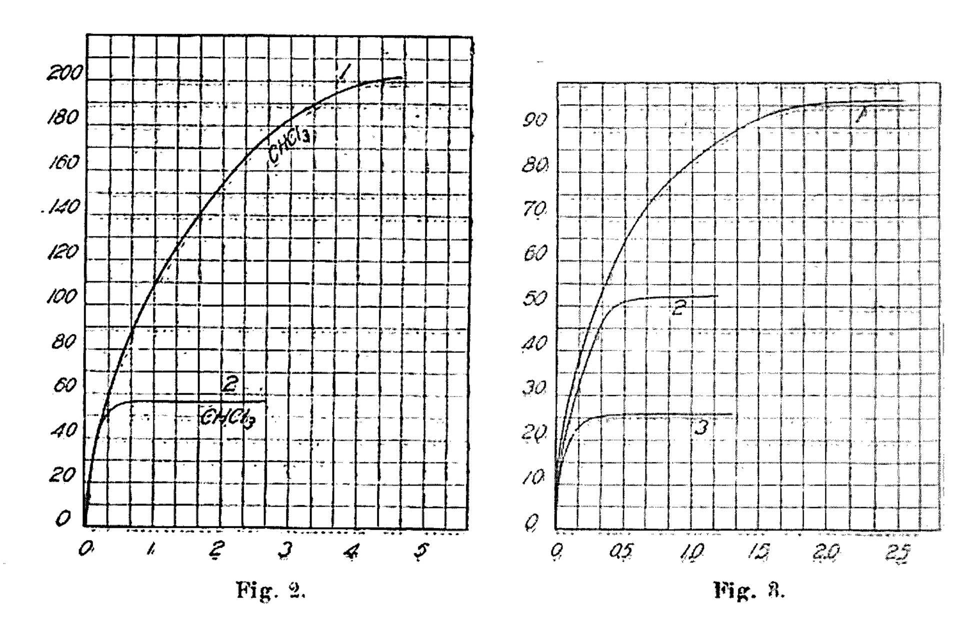


Fig. 2.

Fig. 3.

Nous ne prétendons pas que les adsorptions relatives données dans la table pour de l'air saturé avec les vapeurs seraient les mêmes à des pressions partielles plus basses. Un unique type de gel ne peut pas être le plus efficace pour tous les usages.

Procédé définitif pour la préparation d'un gel traité par la chaleur. — Les diverses étapes des améliorations apportées à la préparation de notre gel sont indiquées ici. Par l'addition lente, avec une violente agitation, de 8 litres de chlorure ferrique à 2l,5 de silicate de sodium qui ont été étendus à 50 litres d'eau du robinet, il se forme un précipité rouge-brun. La densité du silicate avant la dilution doit être voisine de 1,375 et le rapport de Na^2O à SiO^2 doit être aussi près que possible de 1 à 3,5. On laisse le mélange reposer 60 heures, puis on le filtre sur une toile à fromage fine, tendue sur du fil de fer galvanisé. Pour obtenir la meilleure qualité de gel. la couche de précipité sur la toile doit avoir une épaisseur de 8 cm. Aussitôt que la masse peut être maniée, elle doit être brisée en petits morceaux de 2 cm. de diamètre. Quand la teneur en eau des morceaux de gel atteint 60 0/0 ou un chiffre un peu inférieur (ce qui demande deux semaines ou plus), toute la masse est mise dans des flacons pour éviter l'évaporation, et on la laisse « transpirer » pendant au moins une semaine.

Pour enlever l'oxyde ferrique, les morceaux partiellement séchés sont brisés en morceaux de moins de 1 cm. de côté, et on les fait bouillir doucement avec de l'acide sulfurique 6*n* ou 9*n* et on prolonge l'ébullition 1 heure après que toute coloration rouge a disparu du centre de chaque morceau. L'acide doit être changé deux ou trois fois. Chaque fois que l'on change l'acide, il faut rincer le gel plusieurs fois avec de l'au chaude pour accélérer l'enlèvement

du sulfate ferrique formé dans la réaction. Lorsque le gel ne contient plus de sulfates solubles, il est séché à environ 150° pendant 8 heures. Il est alors pulvérisé à la finesse désirée et activé lorsqu'on veut s'en servir entre 140-200° dans un courant d'air sec.

Le traitement d'un gel par l'eau chaude, la vapeur ou les solutions aqueuses est le seul moyen de le traiter par la chaleur en empêchant l'évaporation. Ce traitement peut être appliqué avec avantage pour d'autres gels ou précipités très hydratés. Dans quelques cas, l'eau est préférable à l'acide.

Comme nous l'avons indiqué dans an précédent mémoire, quelques autres sels peuvent être employés au lieu du chlorure ferrique, pour la précipitation du silicate de sodium. Les produits obtenus avec le chlorure d'aluminium et le chlorure de calcium ont un pouvoir d'adsorption inférieur. Cependant en leur appliquant le nouveau traitement par la chaleur humide, le pouvoir d'adsorption est fortement amélioré. Le « gel de chlorure de calcium » préparé par notre première méthode adsorbe seulement 21 0/0 de benzène tandis qu'après le traitement par la chaleur humide et la transpiration, il en adsorbe 101 0/0.

Les gels de silice recouverts de métaux inventés par Ruyerson [31] peuvent jouer un rôle intéressent comme catalyseurs.

NOTE. — En janvier 1927, M. Holmes a préparé un gel qui adsorbe 152 0/0 de son propre poids d'air saturé de benzène.

BIBLIOGRAPHIE

1. QUINCKE : *Wied. Ann.*, 1888, t. **35**, p. 589.
2. HILLYER : *J. Am. chem. Soc.*, 1903, t. **25**, p. 513.
3. DONNAN and POTTS : *Kolloid-Z.*, 1910, t. **4**, p. 208.
4. BANCROFT : *(J. Phys. chem.*, 1913, t. **17**, p. 514 ; 1915, t. **19**, p. 275.
5. BRIGGS : *J. Phys. chem.*, 1915, t. **19**, p. 210.
6. HOLMES and CAMERON, *J. Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 66.
7. HOLMES and WILLIAMS : Paper read at Northwestern University, Second National Colloid Symposium, June, 1924, Second Colloid Symposium Monograph ; 135 1925 ; *J. Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p, 323.
8. RAMSDEN : *Proc. Roy. Soc.*, [A], 1903, t. **72**, p. 156.
9. HOLMES and CAMERON : *Loc. cit.*
10. BRIGGS : *J. Ind. Eng. chem.*, 1921, t. **13**, p. 1008.
11. LANGMUIR : *Chem. Met. Eng.*, 1916, t. **15**, p. 468 ; *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, t. **39**, p. 1848.
12. HOLMES and WILLIAMS : Paper read at Northwestern University, Second National Colloid Symposium, June, 1924 ; Second Colloid Symposium Monograph, 138, 1925.

13. United States Pat. 1, 429, 430, Sept. 19, 1922.
14. *J. Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 66.
15. BODROUX : *Compt. rend.*, 1913, t. **156**, p. 772.
16. *J. Phys. chem.*, 1918, t. **22**, p. 510.
17. *Zeit. Kolloidchemie*, Vols. 1-5.
18. *J. Soc., chem. Ind.*, 1913, t, **32**, p. 6781.
19. *Am. Journ. Sci.*, 1916, t. **16**, p. 532.
20. *J. Am. chem. Soc.*, 1922, t. **44**, p. 2698 ; 1923, t. **45**, p. 2261.
21. *Zeit. angew. Chem.*, 1910, t. **23**, p. 2124.
22. *J. Am. chem.*, 1919, t. **41**, p. 1329.
23. *Zeit. anorg. Chem.*, 1897, t. **13**, p. 296.
24. Inaugural Dissertation, Gottingen, 1914.
25. MC GAVACK and PATRICK, *J. Am. chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 946.
26. DAVIDHEISER and PATRICK, *Ibid.*, 1922, t. **44**, p. 1.
27. MILLER, *Chem. Met. Eng.*, 1920, t. **23**, p. 1155.
28. U. S. Patent 1, 297, 724 (March 18, 1919); 1, 335, 348 (March 30, 1920); British Patent 136, 543 (December 6, 1919); 137, 284 (December 24, 1919); 159, 508 (February 26, 1921); Canadian Patent 200, 912 (June 15, 1920); 217, 365 (March 28, 1922).
29. HOLMES and ANDERSON, *Ind. Eng. Chem.*, 1925, t. **17**, p. 280.
30. HOLMES, SULLIVAN and METCALF, *Ind. Eng. Chem.*, 1926. t. **18**, p. 386.
31. *J. Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 610.

RÉFORME DE LA NOMENCLATURE DE CHIMIE MINÉRALE

Rapport de M. Marcel DELÉPINE.

Depuis son origine, la nomenclature des composés minéraux s'est incorporée nombre de modifications introduites peu à peu sous la pression des théories successives; il est naturel que l'ensemble n'ait pas été toujours des plus logiques. En 1884, dans son *Traité de Chimie générale*, Schützenberger en signalait les imperfections dans les termes suivants : « La nomenclature est un édifice construit par d'habiles mains; nous l'admirons et nous nous inclinons devant lui avec respect, mais comme on admire le Colisée ou les ruines de Thèbes, car c'est un vieil édifice vermoulu qui craque de tous les côtés et que l'on est obligé d'étayer à tous les coins. »

« Mais, dira-t-on, pourquoi les chimistes ne s'entendent-ils pas pour le démolir et en reconstruire un nouveau ? A cela nous répondrons qu'un changement dans le langage pour une science aussi vaste, qui possède une bibliographie aussi étendue, est une chose grave et sérieuse. Œuvre pareille ne peut être entreprise à la légère. Etablir une barrière entre tous les ouvrages et tous les mémoires écrits depuis cent ans et ceux qui seront publiés plus tard est une responsabilité bien lourde, et pour le tenter il faudrait être sûr de faire une œuvre durable. »

« Les idées sur la nature intime des combinaisons et la manière de les envisager ne sont pas encore assez définitivement assises, pour que le moment propice paraisse arrivé. Mieux vaut encore utiliser tant bien que mal un instrument ayant permis de faire de si grandes choses que d'en construire un autre plus éphémère peut-être. On doit espérer cependant que les temps ne sont plus très éloignés où les chimistes pourront, en partant de principes bien établis et universellement adoptés, sinon bouleverser, du moins compléter et modifier d'une façon rationnelle et méthodique l'œuvre grandiose de Lavoisier, de Guyton de Morveau, de Berthollet et de Fourcroy, c'est-à-dire l'ancienne nomenclature chimique qui a servi de type aux nomenclatures adoptées dans tous les pays. »

Depuis que Schützenberger écrivait ces lignes, deux points importants ont été acquis : l'adoption universelle des poids atomiques, d'où résulte l'identité des formules brutes des combinaisons; la connaissance aussi parfaite qu'on peut le désirer de la grandeur de ces poids atomiques et par suite des divers degrés de valence des

éléments. Le tableau des nombres atomiques ne nous paraît guère devoir changer.

On a donc acquis ces principes bien établis et universellement adoptés, réclamés par Schützenberger et il est devenu légitime d'entreprendre, sinon une réforme, du moins la suppression de tous les usages vicieux qui s'étaient introduits dans la nomenclature. Ce sont les efforts accomplis dans ce sens que je vais exposer.

En 1900, lors des Congrès qui se tinrent à Paris, à l'occasion de l'Exposition universelle, une réforme de la nomenclature chimique, tant minérale qu'organique fut commencée, mais elle n'eut aucune consécration. Lorsque l'Association internationale des Sociétés chimiques fut constituée, la question, avec une multitude d'autres, revint au jour.

On ébaucha une organisation en vue de ces réformes au Congrès tenu à Berlin le 11 avril 1912, puis on fit quelques propositions au Congrès de Bruxelles en 1913. La guerre ayant empêché la continuation de l'Association internationale, dans sa forme initiale, une Union internationale de la Chimie pure et appliquée fut reconstituée entre les Alliés et rétablit des Congrès annuels qui se tinrent successivement à Bruxelles (1921), Lyon (1922), Cambridge (1923), Copenhague (1924), Bucarest (1925), Washington (1926) et Varsovie (1927).

Ayant eu l'honneur de rédiger un certain nombre de rapports en vue de la réforme de la nomenclature de chimie minérale, soit au nom de mes collègues du Comité français : Auger, Bourion, Delépine, Guichard, Job, Lebeau, Matignon et Urbain, soit au nom du Comité de travail international, je pense qu'il est bon, dès maintenant, de faire connaître les décisions définitives issues de nos réunions.

En les proclamant, je me permets de demander à nos compatriotes de les respecter. L'échec des tentatives de réformes proposées jusqu'à ce jour tient essentiellement à la négligence que l'on met à les observer et, sous ce rapport, les Français sont certainement les plus inconséquents.

Voici des exemples entre des myriades d'autres. On trouve couramment dans les mémoires français :

> Bicarbonate de soude, sulfate de soude, etc., à côté de :
> Sulfate de cuivre, biiodure de mercure.

Dans un cas, c'est le métal même qui sert à désigner le sel; dans l'autre, c'est la base soude. Nous continuons à employer ces expressions vicieuses, d'ailleurs déjà condamnées en 1900 et sommes vraisemblablement les seuls à commettre cette faute; on ne la trouve pas chez les auteurs étrangers. Noter encore que bicarbonate de soude désigne un sel acide, tandis que bi-iodure désigne un sel dans lequel on veut faire sentir qu'il y a deux atomes d'iode pour un de mercure, ce qui est une notion toute différente de la première. On trouvera d'ailleurs non moins couramment le sulfate de cuivre écrit SO^4Cu et le biiodure HgI^2 : dans un cas, le métal est à la fin de la formule; dans l'autre, il est en

tête. Ces inconséquences choquent même les moins prévenus des débutants en chimie. Ils se demandent pourquoi il faudra s'appliquer à retenir toutes ces irrégularités, dont la cause leur échappe et qu'ils croient fondées, puisqu'on les leur enseigne le plus ordinairement et qu'ils les trouvent couramment dans les publications chimiques françaises.

Nous nous sommes efforcés de faire disparaître quelques-unes des défectuosités de la nomenclature, en considérant que, dans la mesure du possible, chaque pays devait l'adapter au génie de sa langue, ce qui, naturellement, est incompatible avec l'uniformisation absolue des termes.

Les discussions ont fait l'objet de rapports imprimés adressés à la plupart des personnes pouvant s'intéresser à la question. En particulier, j'ai réuni toutes les propositions antérieures dans un rapport qui fut examiné les 6 et 7 octobre 1926 par une commission (1) composée de MM. Jorissen, président, (Pays-Bas), Greenaway (Angleterre), Patterson (États-Unis), Fichter (Suisse), Delépine (France), et qui, tant à Washington (1926) qu'à Varsovie (1927), a été adopté dans ses grandes lignes. M. Parravano (Italie) avait donné son adhésion à ces réformes. Ce sont précisément les décisions devenues définitives qui vont être développées, en ce qui nous concerne surtout.

I. — Classement pour les tables ou index des périodiques.

A. Le classement des combinaisons minérales au moyen de formules, pour le cas où il serait utilisé, sera basé sur l'ordre alphabétique des symboles, puis du nombre croissant de chacun des éléments.

Cette méthode a déjà été utilisée par les *Chemical Abstracts* dans leur *Formula Index*. Exemples :

AgF	Ag^2O^4S	$AuBr^3$
AgI	Ag^2S	$AuCl^3$
$AgNO^3$	Ag^3S^3Sb	BI^3
AgN^3	Ag^3Sb	$BaCl^2$
Ag^2CrO^4	$Ag^4C^8N^8W$	$BrHO^3$
Ag^2MoO^4	$AlCl^3$	Br^2Ca

Tous les Ag passent avant les Ag^2 ; ceux-ci avant les Ag^3, etc. En outre, la petite lettre de certains symboles sert au classement secondaire : ainsi $Ag^3S^3Sb^3$ passe avant Ag^3Sb, parce que S passe avant Sb ; $AlCl^3$ passe avant $AuBr^3$ parce que Al passe avant Au ; BI^3 passe avant $BaCl^2$ parce que B passe avant Ba, etc.

Les symboles P, F, B, I sont privés de la petite lettre qu'on leur a longtemps attribuée. N et W remplacent Az et Tu. (Ceci fut déjà décidé en 1900 ; néanmoins, il y a encore des professeurs qui écrivent Az au lieu de N.)

(1) Il avait été décidé antérieurement que cette commission serait très restreinte et s'inspirerait des observations qui lui parviendraient de tous les pays.

(Il y a quelques éléments pour lesquels il existe au moins deux symboles. Ce sont :

Ar–A Xe–X Em–Rn I–J Cp–Lu Tu–Tm Ct–Hf Gl–Be Cb–Nb

La commission de nomenclature en a renvoyé l'unification à un comité de symboles composé de MM. Greenaway, Crane, Urbain, Fichter, Jorissen, Parravano).

Le répertoire par ordre alphabétique possède le caractère de l'universalité.

B. Par contre, le répertoire en langue ordinaire ne peut guère se faire que dans la langue propre à chaque pays. Il a été convenu que pour les sels, on mettrait en première place le nom du métal ou du groupement positif, les parties négatives servant au classement secondaire. Exemples :

Argent	Iodure	Copper....	Chloride
—	Sulfate	—	Nitrate
—	Tartrate	—	Sulfate
Cuivre......	Chlorure	Silver.....	Iodide
—	Tartrate	—	Propionate
—	Xanthate	—	Sulfate

A cet égard, la typographie des tables des *Chemical Abstracts* doit être citée comme type de disposition particulièrement claire.

II. — Désignation de la valence des éléments.

On sait que pour les métaux, on utilise parfois les terminaisons *eux* ou *ique*, ou bien encore des termes tels que *proto*, *sesqui*, *bi*, *deuto*, etc. dont l'ambiguïté est fréquente. En tous cas, si la terminaison *ique* désigne le plus souvent une forme importante de la série considérée, elle ne renseigne en rien sur le degré de valence. Exemples :

Chlorure potassique........	ClK	Valence	1
— mercurique	Cl^2Hg	—	2
— ferrique..........	Cl^3Fe	—	3
— stannique.........	Cl^4Sn	—	4
Acide permanganique.......	MnO^4H	—	7, etc.

Après avoir parlé d'abord de réglementer les terminaisons *eux* ou *ique* spéciales à chaque métal, avec, au besoin, des préfixes comme *hypo* ou *hyper*, la commission a pensé que le plus simple serait de désigner le degré de valence par sa grandeur même qu'on énoncerait comme un chiffre ou par l'adjectif « valent » précédé d'un préfixe de nombre.

Le degré de valence des métaux qui n'en ont pour ainsi dire qu'un n'aurait pas besoin d'être exprimé ; il serait sous entendu que c'est de celui-là qu'on parlerait, s'il n'est pas mentionné. c'est

le cas de K, Rb, Cs. Li, Na, Ca, Sr, Ba, Ra, Pb, Gl, Mg, Zn, Cd, Al, Ga, Ag, Rh, Th, etc. Exemples :

Chlorure de lithium	ClLi
— de baryum	Cl^2Ba
— d'aluminium	Cl^3Al
— de thorium	Cl^4Th
— de fer-II ou chlorure de fer bivalent	Cl^2Fe
d'étain-IV ou chlorure d'étain quadrivalent	Cl^4Sn
Sulfure d'antimoine-III	S^3Sb^2
Oxyde de fer-III	O^3Fe^2
Oxyde de plomb-IV	O^2Pb

Il n'est certainement pas beaucoup plus long de dire :

Chlorure de fer deux, que chlorure ferreux
Chlorure d'étain quatre, que chlorure stannique

Pour l'enseignement, on parlerait des sels de fer-II, des sels de fer-III, ou du fer bivalent, du fer trivalent, au lieu des sels de protoxyde, de peroxyde ou de sesquioxyde de fer. De cette façon, les analogies se dérouleraient normalement, spontanément pour ainsi dire ; le fer-III, l'aluminium, le manganèse-III, le rhodium. l'iridium-III, seraient comparés comme issus d'éléments trivalents et non de sels de sesquioxyde de fer, ou de sels ferriques, ou de sels manganiques (ce qui prête à confusion avec les manganates), ou de sels rhodeux (souvent rhodiques), ou de sels d'aluminium, etc.

Ces propositions se traduisent non moins aisément dans les langues étrangères.

A côté de ces noms de valence, on peut aussi prendre en considération des noms qui pourraient être appelés des *noms de formules* comme pentachlorure de phosphore Cl^5P, comme trisulfure-diantimoine S^3Sb^2 (ou pour les langues non-latines : diantimontrisulfid SbS^3).

Pour les index, on pourrait même classer sous la forme : antimoine-2-sulfure-3, phosphore-chlorure-5.

III. — Ecriture des formules.

Il y a quelques années encore, bien des ouvrages classiques, comme par exemple, le *Traité élémentaire de Chimie*, de Troost, recommandaient de représenter les composés binaires en réunissant, l'un à côté de l'autre, les symboles de leurs éléments en les écrivant dans l'ordre inverse de celui qui a été adopté dans la nomenclature parlée. Exemples :

Le chlorure de potassium est représenté par : KCl.
Le sulfure de plomb est représenté par : PbS.

Par contre, les sels peuvent être regardés comme résultant de la substitution d'un métal à l'hydrogène dans un acide, si l'acide

azotique est représenté par NO^3H, l'azotate de potassium s'écrira NO^3K (1).

Il est curieux de rappeler que cette distinction souvent observée en France et souvent aussi en Allemagne, conduit à écrire de deux façons différentes dans une même réaction ;

$$BaCl^2 + SO^4Na^2 = 2NaCl + SO^4Ba$$

Cette anomalie, qui choque le sens non encore déformé des jeunes élèves, remonte vraisemblablement à Berzélius. Celui-ci considérait, pour ainsi dire à part, les halides et les sulfures, les vrais sels étant ceux des acides oxygénés. Il disait : Schwelsäures Natriumsalz et écrivait : SO^3,NaO ; mais comme il disait Kalium-chlorid, il écrivait KCl, conformant dans les deux cas l'écriture de la formule à l'énoncé verbal. De l'auteur des symboles, les formules sont passées, telles quelles, dans les autres pays sans s'adapter à leur langage particulier.

Les Latins ont décidé de se conformer à leurs langues et d'écrire les combinaisons salines en commençant toujours, qu'elles soient binaires ou plus compliquées, par l'élément ou le groupement électronégatif, que l'on fait suivre de l'élément ou groupement électropositif, parce que cet ordre est conforme à celui dans lequel ils les énoncent :

Sulfate de potassium............	SO^4K^2
Chlorure de potassium..........	ClK
Sulfure de plomb................	SPb

Les Anglo-Saxons, Allemands, etc., se conformeront de même à leur langue en écrivant en sens inverse :

Zinc sulphate....................	$ZnSO^4$
Copper chloride.................	$CuCl^2$
Lead sulphide....................	PbS

Ils s'y conforment d'ailleurs depuis longtemps.

Dans le cas de combinaisons de métalloïdes, on a fixé l'ordre de négativité croissante suivant :

Si, C, Sb, As, P, N, Te, Se, S, I, Br, Cl, F, O

Pour être logique avec leur système, les Latins adapteraient également les formules des acides halogénés, des hydroxydes et des oxydes au langage parlé :

Acide chlor-hydrique...	ClH ;	Ac. tellur-hydrique..	TeH^2
Hydroxyde de sodium..	HO.Na ;	Oxyde de plomb....	OPb
Oxyde de manganèse-IV ou bioxyde de manganèse........			O^2Mn

Ces propositions, qui apportent plus de logique et de clarté, n'excluent pas les expressions de proportions, surtout dans les langues étrangères qui s'y prêtent mieux que le français. On peut

(1) Cf. *Traité élémentaire de Chimie* par TROOST et PÉCHARD, 20e éd. 1925. p. 46.

parfaitement dire : Dichlorheptoxyde pour Chlor-VII-oxyde Cl^2O^7; Diantimon-dreisulfid pour Antimon-III-sulfid Sb^2S^3.

Pour les alliages ou combinaisons de métaux entre eux, le plus simple est d'exprimer les proportions des atomes de chaque constituant lorsqu'elles sont connues, en écrivant ceux-ci dans l'ordre alphabétique, comme pour les tables.

Dans le discours, le mieux est d'énoncer les formules symboliques ainsi établies. Cette mesure peut d'ailleurs être préconisée toutes les fois qu'il y a ambiguïté dans la désignation d'une substance.

IV. — Noms des acides oxygénés dérivés des métalloïdes (ou de certains métaux).

A Cambridge, il fut dressé par la France, le Danemark et les Etats-Unis, des listes de noms pour les acides oxygénés. Voici le tableau qui nous intéresse :

$ClOH$	Ac.	hypochloreux	$S^5O^6H^2$..	Ac.	pentathionique
$BrOH$	—	hypobromeux	* NOH....	—	hypoazoteux
IOH	—	hypoiodeux	* NO^2H ...	—	azoteux
ClO^2H.......	—	chloreux	* NO^3H ...	—	azotique
BrO^2H	—	bromeux	* PO^2H^3. .	—	hypophosphoreux
IO^2H........	—	iodeux	* PO^3H^3...	—	phosphoreux
ClO^3H.......	—	chlorique	* AsO^3H^3 .	—	arsénieux
BrO^3H	—	bromique	* $P^2O^6H^4$..	—	hypophosphorique
IO^3H........	—	iodique	* PO^4H^3...	—	phosphorique
ClO^4H.......	—	perchlorique	* AsO^4H^3 .	—	arsénique
BrO^4H	—	perbromique	PO^3H ...	—	métaphosphorique
IO^4H........	—	periodique	$P^2O^7H^4$..	—	pyrophosphorique
SO^3H^2.......	—	sulfureux	AsO^3H..	—	métarsénique
SeO^3H^2	—	sélénieux	* BO^3H^3...	—	borique
TeO^3H^2	—	tellureux	* CO^3H^2...	—	carbonique
SO^4H^2.......	—	sulfurique	* SiO^3H^2..	—	silicique
SeO^4H^2......	—	sélénique	SiO^4H^4..	—	orthosilicique
TeO^4H^2	—	tellurique.	* TiO^3H^2..	—	titanique
SO^5H^2	—	?	* CrO^4H^2 .	—	chromique
$S^2O^3H^2$......	—	thiosulfurique	* MnO^4H .	—	permanganique
$S^2O^8H^2$......	—	persulfurique	* MnO^4H^2.	—	manganique
$S^2O^6H^2$......	—	dithionique	* MoO^4H^2.	—	molybdique
$S^3O^6H^2$......	—	trithionique	* WO^4H^2..	—	tungstique
$S^4O^6H^2$......	—	tétrathionique	* OsO^4H^2.	—	osmique

On doit considérer comme fondamentaux et nommés définitivement tous les acides marqués d'un astérisque.

Des propositions ont été faites par M. Delépine pour désigner ceux qui en dérivent et pour lesquels on emploie souvent des préfixes, tels que *méta*, *pyro*, *ortho* dans des sens que la discussion démontre comme dépourvus d'homogénéité. Il n'a pas été pris de décision définitive à ce sujet.

On trouvera plus loin ce qui concerne certains acides polysulfurés.

Anhydrides. — Les noms d'anhydrides doivent être réservés aux oxydes qui, avec l'eau, forment des acides (réels ou virtuels) :

Anhydride	sulfureux..........	SO^2
—	sulfurique........	SO^3
—	silicique...........	SiO^2
—	phosphorique......	P^2O^5, etc.

Les composés sulfurés correspondants sont les sulfauhydrides. Exemple : Sulfanhydride phosphorique S^5P^2; sulfanhydride phosphoreux S^3P^2.

Mais dans l'un et l'autre cas on peut se servir des dénominations par les proportions ou les valences des constituants : Oxyde de phosphore V ou pentoxyde de phosphore : sulfure de phosphore III ou trisulfure de phosphore. — Dans les langues étrangères on n'hésite même pas à dire : Diphosphor-pentoxyd, Diphosphortrisulfid, de sorte que toute ambiguïté est levée.

V. — Noms des sels.

Les acides étant nommés comme plus haut, l'accord a été général pour conserver la terminaison *ate* ou *ite* pour les sels des acides oxygénés dont la terminaison est *ique* ou *eux*, avec adaptation orthographique dans les autres langues.

Les sels des hydracides sont en *ure* (*ur* ou *id*, dans d'autres langues).

Bien entendu, c'est le métal qui sert à désigner le sel et non la base métallique. Les expressions, telles que sulfate de chaux, oxalate de potasse, etc, doivent être définitivement prohibées.

Sels acides. — Des difficultés de toutes sortes se présentent lorsqu'on veut désigner les sels acides. On a souvent employé en français le préfixe *bi* qui a déjà été critiqué plus haut. On exprimera qu'un sel est acide en ajoutant le mot *acide*, *diacide*, *triacide*, etc., après le terme générique du sel (en anglais, *hydro*, *hydrogen*), suivant que dans la formule de l'acide, il reste un, deux ou trois, etc., hydrogènes non remplacés par des métaux ; ce nombre est calculé sur la formule de l'acide et non sur la formule totale du sel, sinon des sels de même acidité résiduelle auraient des noms variables avec la valence du métal qui sature l'acide. Exemples :

SO^4HK.......	Sulfate acide de potassium; hydrogen-potassium sulfate $HKSO^4$ en anglais.
SO^3HK.......	Sulfite acide de potassium.
$(PO^4)^2Ca^3$.....	Phosphate de calcium.
PO^4HCa......	— acide de calcium.
PO^4HNa^2.....	— acide de sodium.
PO^4H^2Na.....	— diacide de sodium.
$(PO^4H^2)^2Ca$...	— diacide de calcium.
$(PO^4H^2)^3Al$...	— diacide d'aluminium.

Sels suracides. — Il existe des sels que F^2HK $(CH^3.CO^2)^3H^2K$, $(SO^4)^2H^3K$., etc ; le plus simple est de les appeler : fluorure de potas-

sium fluorhydrique, acétate de potassium diacétique, sulfate acide de potassium sulfurique, ce qui rappelle leur composition : FK,FH — $CH^3.CO^2K,2CH^3.CO^2H$ — SO^4HK,SO^4H^2; et il vaut encore mieux dans ce cas les désigner sous le nom de fluorure, acétate, sulfates *suracides* en énonçant les formules chimiques, dans le discours ou l'écriture.

VI. — Mots acide et basique.

Dans notre langue, c'est assez l'usage de dire qu'un tel acide est mono-, bi-, tribasique et inversement, que telle base est mono-, bi-, triacide. Cette façon de parler étonne toujours par son manque de logique.

Il a été décidé que les expressions *monoacide*, *biacide*, *triacide*, etc., seront réservées aux acides et les expressions *monobasique*, *bibasique*, *tribasique*, etc., aux bases, soit comme adjectifs, soit comme substantifs. On dira, par exemple, que l'acide chlorhydrique est monoacide ; l'acide sulfurique, biacide ; l'acide phosphorique, triacide ; l'acide ferrocyanhydrique, tétracide, etc., — et que, respectivement, ce sont des *monoacides*, *biacides*, *triacides*, etc. De même, on dira que la potasse, la baryte, l'hydroxyde de fer III, sont respectivement mono-, bi-, et tribasiques. Les expressions substantives *monobase*, *bibase*, *tribase*, etc., n'existent pas, mais il n'y aurait évidemment aucun inconvénient à les créer ; on a bien dit *monoplan*, *biplan*, *triplan*, lorsque ces expressions ont été reconnues utiles.

VII. — L'eau dans les combinaisons.

Nous disons hydrate de potasse, hydrate de baryte, hydrate de fer, de nickel, hydrate d'un sel. Dans les deux premiers cas, il n'y a pas homogénéité d'appellation avec les deux suivants, le génitif est une base dans les deux premiers cas, un métal dans les deux suivants. Enfin, l'hydrate d'un sel n'est nullement assimilable aux précédents.

Il a été décidé que l'expression *hydroxyde* devra être adoptée pour les combinaisons métalliques, telles que HOK, $(HO)^2Ba$, $(HO)^3Al$, etc. qui sont respectivement les hydroxydes de potassium, de baryum et d'aluminium, etc. Le terme d'*hydrate* est réservé aux combinaisons telles que $Cl + nH^2O$, $SO^4M^2 + nH^2O$, dans lesquelles il n'y a aucune raison d'inclure l'eau plus intimement. Les deux expressions peuvent même se juxtaposer : $(OH)^2Sr,8H^2O$ est l'octohydrate de l'hydroxyde de strontium ; $(OH)^2Ba,H^2O$ est le monohydrate de l'hydroxyde de baryum.

VIII. — Combinaisons complexes.

La commission a approuvé le projet de donner un ordre aux radicaux ou molécules dans les ions complexes. Elle a été également d'accord pour proposer que les chiffres romains désignent les valences de l'atome central [au lieu des terminaisons o (eux), i (ique)]. Toutefois, elle a déclaré subordonner ses décisions définitives aux observations qui pourront se produire.

Voici, en tous cas, ce qui résulte des propositions françaises (rapport initial de M. Bourion).

On peut distinguer quatre catégories de complexes : 1° complexes à ion négatif complexe et ion positif simple ; 2° complexes à ion négatif simple et ion négatif complexe ; 3° complexes à ions négatif et positif complexes ; 4° complexes non électrolytes.

En français, l'ion négatif s'énonce le premier dans les trois premières catégories, l'ion positif le dernier, chacun avec des préfixes de nombre, s'il entre plusieurs fois dans la molécule. Pour l'écriture on sépare par des traits (d'union) les différents groupements appartenant à un même radical complexe. Pour les formules, on écrit les constituants du complexe après le symbole du métal central, soit de haut en bas, soit de gauche à droite. Les ions complexes nécessitent souvent d'être placés entre crochets.

1° *Ion complexe négatif.* On énonce le métal central (avec sa valence, si c'est utile), puis les molécules entières qu'on termine par la lettre *o* (ammonio, aquo, pyridine), en les rangeant par ordre de masse croissante, puis les radicaux négatifs classés dans le même ordre, ceux-ci étant terminés par la lettre *o* (nitro, chloro, etc.) sauf le dernier auquel on donne la désinence d'un sel (chlorure, nitrate, sulfite, oxalate) ; puis on énonce l'ion positif, soit en *ique*, soit avec le génitif *de*.

$[Cr(NH^3)^2(NO^2)^4]K$	Chrome-III-diammonio-tétranitrite potassique (ou de potassium).
$\left[Cr\begin{matrix}NH^3\\H^2O\\Cl^3\\NO^2\end{matrix}\right]Na$	Chrome-III-ammonio-aquo-trichloro-nitrite de sodium.
$[Ir(H^2O)(OH)(C^2O^4)^2]HK$ ...	Iridium-III-aquo-hydroxo-dioxalate acide de potassium (ou monopotassique monoacide).
$IrCl^6K^2$	Iridium-IV-hexachlorure dipotassique.

2° *Ion complexe positif.* On énonce les ions négatifs simples, puis le métal du complexe ; ensuite, les radicaux négatifs par ordre de masse croissante et enfin, les molécules entières dans le même ordre avec la terminaison *o*, pour les intercalaires, et la terminaison *ique* pour la dernière.

Le rapport français avait proposé, non sans une certaine hésitation, la terminaison *aque* pour le cas où la molécule à énoncer en dernier lieu serait l'eau. Ce terme, d'une euphonie douteuse, serait mieux remplacé par *hydrique*, tout en restant aquo, s'il est intercalaire :

$Cl^2[CrCl(NH^3)^5]$	Dichlorure-chrome-III-chloro-pentammonique.
$Cl^2\left[Cr\begin{matrix}Cl\\(NH^3)^4\\H^2O\end{matrix}\right]$	Dichlorure-chrome-III-chloro-tétrammonio-hydrique.

$Cl^2[CrCl^2(H^2O)^4]$ .... Chlorure-chrome-III-dichloro-tétrahydrique.

$Cl^2[IrCl^2(H^2O)(C^5H^5N)^3]$.... Chlorure-iridium-III-dichloro-aquotripyridique.

M. del Campo avait proposé d'énoncer le nom du métal en dernier, tout en maintenant le même ordre pour les autres constituants.

En employant en français la forme avec *de*, on arrive à des expressions très claires ; dans ce cas, *aquo* peut toujours être employé.

Les 4 corps précédents seraient :

Dichlorure de chloro-pentamine-chrome-III.
de chloro-tétrammonio-aqao-chrome-III.
Chlorure de dichloro-tétraquo-chrome-III.
de dichloro-aquo-tripyridino-iridium-III.

Quel que soit le sort réservé définitivement à ces propositions, on reconnaîtra sans peine qu'elles sont toutes également claires.

3° Dans le cas de combinaisons doublement complexes, on conjugue les appellations des deux ions :

$\left[Co\begin{matrix}(NH^3)^2\\(NO^2)^4\end{matrix}\right]\left[Cr\begin{matrix}(NO^2)^2\\(NH^3)^4\end{matrix}\right]$ Cobalt-III-diammoniotétranitrite de chrome-III-dinitrito-tétrammonique.

(Avec la proposition del Campo : cobalt-III-diammonio-tétranitrite de dinitrito-tétrammino-chrome III).

4° Pour les non-électrolytes, on les écrit et on les énonce dans l'ordre suivant : métal, radicaux négatifs rangés dans l'ordre croissant de masse, molécules entières, en donnant à la dernière la terminaison d'un nom :

$Cr(SCN)^3(NH^3)^3$.... Chrome-III-trisulfocyano-triammoniac
$PtCl^4(C^5H^5N)^2$..... Platine-IV-tétrachloro-dipyridine

IX. — Composés sulfurés minéraux.

a. Pour quelques composés acides (et éventuellement leurs éthers) dans lesquels on suppose que l'oxygène est remplacé par du soufre, on a décidé que si le soufre est doublement lié, il sera énoncé *thione* ; s'il est simplement lié, il sera énoncé *thiol* ; toutefois, si tous les atomes d'oxygène sont substitués par du soufre, on emploiera uniquement le préfixe *thiol* ; dans ce dernier cas, il ne saurait en effet y avoir ambiguïté sur la place des substitutions. Exemples :

$S=C\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ — Ac. thione-carbonique.

$S=P\begin{matrix}SH\\SH\\OH\end{matrix}$ — Ac. thiono-dithiol-phosphorique.

$S=C\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$ — Ac. trithiol-carbonique.

b. Dans la série thionique, la commission a proposé le maintien des mots : di-, tri-, tétra-, pentathionique.

c. La commission a proposé l'emploi définitif des mots *thiosulfurique*, *thiosulfate*, à la place des mots *hyposulfureux*, *hyposulfite* relatifs à $S^2O^3H^2$ et $S^2O^3M^2$. De cette façon, le mot hyposulfite reste disponible ; on sait qu'il est déjà couramment employé en Amérique pour hydrosulfite, mais cette modification a été laissée en suspens. On la réglera en même temps que celle des sulfoxylates.

Les sulfhydrates SH.M devront être appelés sulfures acides.

X. — Sels basiques et sels a acides complexes.

a. Il existe des combinaisons dites *basiques* de types variés, telles que : $Cl^2Pb.OPb$; $(NO^3)^2Pb,2OPb$; $(C^2H^3O^2)^2Pb, (OH)^2Pb$; $SO^4Hg, 2 OHg$; $Cl^2Hg, 3 OHg$; $(CO^3Mg)^3(OH)^2Mg$, etc., englobées sous des noms variables : oxychlorures, nitrates, acétates, sulfates basiques, carbonates basiques.

La commission n'a pas vu d'inconvénient à des appellations et à des notations telles que les suivantes qui ont été proposées :

$$\left.\begin{matrix} O^2 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} Pb^2 \qquad \left.\begin{matrix} O^2 \\ (NO^3)^2 \end{matrix}\right\} Pb^3 \qquad \left.\begin{matrix} HO \\ C^2H^3O^2 \end{matrix}\right\} Pb$$

Oxybichlorure de plomb. Bioxybinitrate de plomb. Hydroxy-acétate de plomb

$$\left.\begin{matrix} O^2 \\ SO^4 \end{matrix}\right\} Hg^3 \qquad \left.\begin{matrix} O^3 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} Hg^4 \qquad \left.\begin{matrix} (HO)^2 \\ (CO^3)^3 \end{matrix}\right\} Mg^4$$

Bioxysulfate de mercure-II. Trioxybichlorure de mercure-II. Bihydroxy-tricarbonate de magnésium.

On peut naturellement écrire $(O^3.Cl^2)Hg^4$; $[(HO)^2(CO^3)^3]Mg^4$, etc.

Toutefois, dans sa réunion de Copenhague, la commission a pensé que le mieux était, pour le moment, de se contenter des termes généraux, tels que sulfate, nitrate, chlorure, acétate, carbonate basiques, *accompagnés* de leurs formules.

Il suffira de citer un nitrate basique des plus simples, le nitrate basique de bismuth, pour montrer la complexité du problème. Ce corps de composition $N^2O^5.O^3Bi^2$ peut s'écrire $NO^3.BiO$ ou $NO^4.Bi$; dans le premier cas, c'est un nitrate basique (oxynitrate) de l'acide azotique ordinaire ; dans le second, il correspond au phosphate normal PO^4Bi et devient un sel normal d'un acide aquo ou ortho-azotique NO^4H^3 virtuel.

b. La question des acides complexes, tels que les acides silicomolybdiques, phospho-tungstiques, etc., a paru devoir être subordonnée à de nouvelles propositions. M. Delépine.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 JANVIER 1928.

Présidence de M. DELANGE, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. le prof. Dr J. von BRAUN, Dr Charles BENOIST, Dr Antonio Colomer PUJOL, Dr Jesus Isamat VILA, MASCRÉ, Roger NETTER, Jean-Jacques CHARTROU, Dr REID, Jean COLLONGE, CALZAVARA, René SORNET, Stéphane JALABERT, Jean-François VILLATE DE PEUFEUIHOUSE, Hughes-Edouard DE LA QUÉRIÈRE, François-Louis MARTIN.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. le prof. Rudolph PUMMERER, Chemische Laboratorium, 17, Fahrstrasse, à Erlangen, présenté par MM. G. URBAIN et E. FOURNEAU.

Mlle A. LACOURT, assistante à l'Université, 68, rue Charles-Quint, à Bruxelles, présentée par MM. CHAVANNE et WUYTS.

M. Henri CHAVASSIEU, directeur de la Soie Artificielle d'izieux, 19, rue de la République à Izieux (Loire), présenté par MM. V. GEIGNARD et L. MEUNIER.

M. A. SIMÉON, pharmacien aide-major de 1re classe, 20, avenue Berthelot à Lyon, présenté par MM. A. MOREL et A. LEULIER.

M. Maurice BÉJA, ingénieur-chimiste à la Cie Alais, Froges et Camargue à St-Auban (Basses-Alpes), présenté par MM. A. GUYOT et H. THIBOU.

Mlle Denise LÉVY, licenciée ès sciences, 181, rue de Courcelles, à Paris, présentée par M. A. JOB et Mme P. RAMART.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Memento du chimiste, t. II, de BOLL et BAUD (Editeur : DUNOD).

Les origines de la Chimie colloïdale, de Paul BARY.

Elementi de Chimica organica, de Michele GUIA (Editeurs : ROSEMBERG et SELLIER, Turin).

Chemische-historiche Aanteekeningen, de Ernst COHEN.

Lehrbruch der organischen Chemie, de P. KARRER (éditeur : Georg THIEME, Leipzig).

Annales de l'Académie des Sciences de Finlande, volume du jubilé de Gustaf KOMPPA.

Réactions anormales des aldéhydes α-bromées et leur interprétation.

M. KIRRMANN, ayant indiqué une méthode générale de préparation des aldéhydes α-bromées (1), expose les résultats en partie très surprenants, qu'a donnés l'étude de leurs réactions.

(1) *C. R.*, 1927, t. 184, p 525.

C'est le bromo-œnanthol qui a surtout servi à ces études parce qu'il est d'une part plus accessible, d'autre part moins insupportable que ses homologues.

Ces composés présentent les propriétés générales des aldéhydes :

1. Propriétés réductrices : réduisent le nitrate d'argent ammoniacal ; forment des acides par oxydation.

2. Propriétés classiques du carbonyle : addition de bisulfite, condensation avec l'uréthane, action sur PCl^3Br^2, et en partie au moins, réaction sur les magnésiens.

Par contre, on constate que la fonction bromure est très réfractaire : l'eau bouillante, la potasse diluée à chaud, l'acétate d'argent refusent de réagir.

Lorsque le brome réagit malgré son inertie, il conduit à des résultats anormaux :

L'hydrate de plomb et l'oxyde d'argent conduisent à l'acide œnanthylique.

Cela rappelle une réaction ancienne (Franke) :

$$C^6H^6 + (CH^3)^2CBr\text{-}CHO \xrightarrow{(AlCl^3)} C^6H^5COCH(CH^3)^2$$

ces analogies de réaction avec les bromures d'acides se retrouvent dans l'action prépondérante des magnésiens et celle des zinciques :

$$R\text{-}CHBr\text{-}CHO + CH^3ZnI \rightarrow R\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

M. Kirmann interprète ces résultats en se servant du langage électronique :

Les réactions générales des aldéhydes ont pour base l'ionisation de la double liaison C=O suivant Lowry :

$$R\text{-}CH^2\text{-}\underset{\diagdown H}{C^+}\text{-}O^-$$

Cette activation facilite sur le carbone voisin le départ d'un ion positif (d'où la forme énolique) :

$$R\text{-}C^-H\text{-}\underset{\diagdown H}{C^+}\text{-}O^- \qquad : H^+$$

mais elle entrave l'ionisation contraire avec départ d'un ion négatif, c'est-à-dire précisément celle qu'il faudrait pour faire réagir le brome, d'où son inertie. Lorsqu'on influence le brome par le champ électrique intense émanant d'un atome métallique, présent dans toutes les réactions anormales constatées, il s'ionise quand même, entravant alors à son tour l'ouverture de la double liaison C=O. Par contre, l'ionisation de l'hydrogène aldéhydique se trouve facilitée. Il en résulte la molécule $R-C^+H-C^-=O$ qui donne un cétène $R-CH=C=O$. Il reste à appliquer les réactions connues des cétènes :

l'eau donne des acides ;

les magnésiens donnent $R - CH = C\begin{smallmatrix}R'\\ OMgBr\end{smallmatrix}$,

pour les zinciques il est logique d'admettre la même réaction; la réaction de Friedel et Crafts donne des cétones nucléaires.

On est ainsi conduit à tous les résultats observés.

Action des amines primaires sur le nitroso-naphtol.

MM. R. Lantz et A. Wahl, dans une précédente communication (1), ont décrit un nouveau composé : l'imino-1-oxy-2-phénylimino-4-naphtoquinone (I) obtenu par oxydation de l'aminonaphtol-1.2 ou de son acide sulfonique-4 en présence d'aniline en solution aqueuse.

Or ces deux matières premières peuvent être obtenues par l'action des réducteurs sur le nitroso-β-naphtol. De telle sorte que finalement la réaction consiste à réduire d'abord le nitroso-β-naphtol, puis à réoxyder les produits obtenus en présence d'aniline ou d'une autre amine primaire. Les auteurs ont pensé qu'on pourrait obtenir plus simplement le même résultat en faisant agir directement les amines primaires sur le nitroso-β-naphtol. L'expérience a confirmé ces prévisions; en faisant agir l'aniline dans les conditions convenables, on obtient effectivement l'imine précédente.

NH OH NC^6H^5 (I)

N NC^6H^5 O (II)

Il est remarquable que cette réaction, déjà étudiée par différents auteurs (2) a toujours fourni des corps plus compliqués, résultant du fait que le milieu était acide. Or MM. Lantz et Wahl ont montré que les acides hydrolysent l'imine et conduisent à d'autres réactions (1).

Certains métaux comme l'étain, le cuivre, favorisent la réaction de l'aniline sur le nitrosonaphtol, mais il se forme alors à côté de l'imine d'autres composés, en particulier la phényldinaphtoxazime (II).

Action des vapeurs nitreuses sur les éthers chlorobenzoylacétiques.

MM. J. Rolland et A. Wahl exposent ce qui suit :

Les *o*-, *m*- et *p*-chlorobenzoylacétates de méthyle qui ont été décrits, il y a quelque temps (3), ont été traités en solution éthéro-

(1) *Bull.*, 1926, t. 39, p. 822.

(2) Fuchs, *D. ch. G.*, 1875, t. 8, p. 1023; Brommé, 1888, t. 21, p. 391.

(3) A. Wahl, J. Rolland et Mlle Aufholz, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 23.

acétique anhydre par les vapeurs nitreuses. On espérait que cette réaction, qui a déjà permis d'obtenir certains éthers α-β dicétoniques, fournirait les 3 chlorobenzoylglyoxylates de méthyle.

$$Cl\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COOCH^3 \rightarrow Cl\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}CO\text{-}COOCH^3$$

Malgré tous les efforts, il a été impossible d'isoler ces corps. Le produit de la réaction des vapeurs nitreuses, débarrassé de l'éther et de l'acide acétique, est à peu près indistillable et contient de fortes proportions d'acide chlorobenzoïque qui apparaît déjà au cours de la réaction sous forme d'aiguilles blanches que l'on sépare par filtration. Cette production considérable d'acide chlorobenzoïque montre que la réaction est accompagnée d'une scission profonde de la molécule.

On a néanmoins pu mettre en évidence la formation de petites quantités d'éthers chlorobenzoylglyoxyliques en les engageant dans des réactions caractéristiques.

Le produit brut de la réaction traité par la phénylhydrazine en solution acétique diluée et fluide donne finalement une masse cristalline inhomogène formée d'aiguilles jaunes et de cristaux rouges.

Les aiguilles jaunes formées par la phénylhydrazone des éthers chlorobenzylglyoxyliques correspondent à la formule :

$$\begin{array}{l} Cl\text{-}C^6H^4\text{-}CO\text{-}C\text{-}COOCH^3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N\text{-}NH\text{-}C^6H^5 \end{array}$$

d'ailleurs identiques avec les benzène-azo-chlorobenzoylacétates de méthyle obtenus par action du chlorure de diazobenzène sur les éthers β-cétoniques correspondants.

Quant aux corps rouges ils répondent à la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} Cl\text{-}C^6H^4\text{-}C\text{——}C{=}N\text{-}NH\text{-}C^6H^5 \\ \qquad\qquad\;\; \| \qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\;\; N \qquad CO \\ \qquad\qquad\quad \diagdown \;\; \diagup \\ \qquad\qquad\quad\; C^6H^5 \end{array}$$

Ces phényl (1)-chlorophényl (3)-phénylhydrazo (4)-pyrazolone (5), peuvent d'ailleurs être obtenues soit par action de la phénylhydrazine sur les éthers chlorobenzylgyoxyliques, soit en faisant réagir la phénylhydrazine sur les benzène-azo-chlorobenzoylacétates de méthyle, soit par action du chlorure de diazobenzène sur les phényl (i)-chlorophényl (3)-pyrazolone (5).

L'identité de ces différents produits a été vérifiée par la détermination des points de fusion de ces corps, seuls et en mélange.

Phénylhydrazone de l'ortho-chlorobenzoylglyoxylate de méthyle : P. F. : 95-96° C.

Phénylhydrazone du métachlorobenzoylglyoxylate de méthyle : P. F. : 132° C.

Phénylhydrazone du parachlorobenzoylglyoxylate de méthyle : P. F. : 90-91° C.

Phényl (1)-orthochlorophényl (3)-phénylhydrazo (4)-pyrazolone (5), P. F. : 195° C.

Phényl (1)-métachlorophényl (3)-phénylhydrazo (4)-pyrazolone (5), P. F. : 166-167° C.

Phényl (1)-parachlorophényl (3)-phénylhydrazo (4)-pyrazolonc (5), P. F. 204° C.

On peut conclure que dans le cas des chlorobenzoylglyoxylates de méthyle, c'est le carbonyle α qui réagit le premier avec la phénylhydrazine; on sait par ailleurs que dans le cas de l'acétylglyoxylate c'est le carbonyle β qui fournit une monophénylhydrazone.

Sur les deux iodhydrines isomères de position dérivées du méthylstilbène.

M. Tiffeneau, au nom de Mlle Jeanne Lévy et au sien, expose les faits suivants :

La déshydratation des alcoylhydrobenzolnes peut, suivant le réactif et suivant la nature du radical alcoyle, s'effectuer d'après deux types distincts : l'un, semipinacolique, l'autre, semihydrobenzoïnique, pour lesquels c'est tantôt l'oxyhydryle secondaire, tantôt le tertiaire qui est éliminé.

Avec les iodhydrines correspondantes, on peut obtenir les mêmes résultats à condition que l'iode soit à la place de l'oxhydryle éliminé; il faut pour cela recourir aux deux iodhydrines isomères que l'on obtient, l'une (I) par fixation de IOH sur le carbure correspondant, l'autre (II) par action de HI sur l'oxyde d'éthylène qui en dérive.

Dans le cas du méthylstilbène, on obtient avec IOH une iodhydrine dont l'iode est fixé sur le carbone secondaire puis, en passant par l'oxyde qu'on traite par HI on obtient l'iodhydrine isomère. Par l'élimination de HI et sous l'influence du nitrate d'argent, la première donne lieu à une transposition semipinacolique :

$$\text{(I)}\quad C^6H^5(CH^3)\text{-}CO\,\boxed{H}\text{-}CH\,\boxed{I}\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{-HI} CH^3\text{-}CO\text{-}CH(C^6H^5)^2$$

l'autre à une transposition semihydrobenzolnique :

$$C^6H^5(CH^3)\text{-}C\,\boxed{I}\text{-}CHO\,\boxed{H}\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{-HI} (C^6H^5)^2(CH^3)C\text{-}CHO$$

L'oxyde de méthylstilbène fusible à 45°-46°, soumis à l'action isomérisante de la chaleur, subit également la transposition semihydrobenzolnique :

$$C^6H^5(CH^3)\text{-}\underset{\diagdown O \diagup}{C\text{——}CH}\text{-}C^6H^5 \rightarrow (C^6H^5)^2(CH^3)C\text{-}CHO$$

Dans tous ces cas c'est le radical cyclique à forte capacité affinitaire qui émigre de préférence (migration phénylique).

On sait que pour des structures différentes on peut obtenir régulièrement la migration du radical à faible capacité affinitaire; l'explication de ces résultats paradoxaux est discutée.

Isomérisation de l'éther phénylglycidique.

M. Tiffeneau au nom de Mlle Jeanne Lévy et au sien, expose les résultats fournis par l'isomérisation de l'éther phénylglycidique par catalyse sur la terre d'infusoire portée à 200°.

Il y a rupture de l'oxygène oxydique et migration de l'un des deux radicaux terminaux; le produit obtenu est constitué en majeure partie non par l'aldéhyde, mais par son isomère, déjà décrit par Wislicenus.

$$C^6H^5\text{-}CH\text{—}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \ (\text{O pontant les deux CH}) \rightarrow CHO\text{-}CH\begin{cases} C^6H^5 \\ CO^2\text{-}C^2H^5 \end{cases} \rightarrow$$

$$CHOH{=}C\begin{cases} C^6H^5 \\ CO^2\text{-}C^2H^5 \end{cases}$$

Toutefois l'obtentiou d'une semicarbazone montre que la forme aldéhydique est présente et que l'équilibre entre les deux formes est rompu par la formation de semicarbazone.

La symétrie de la formule ne permet pas de décider quel est, parmi les deux radicaux susceptibles d'émigrer, le radical migrateur. Seuls les essais sur des homologues dans lesquels H sera remplacé par divers radicaux appropriés permettront de trancher la question.

SÉANCE DU VENDREDI 10 FÉVRIER 1927.

Présidence de M. Urbain, *président.*

Sont nommés membres titulaires :

MM. le prof. Rudolph Pummerer, Henri Chavassieu, A. Siméon, Maurice Béja, Mlles A. Lacourt, Denise Lévy.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. le prof. Haber, présenté par MM. Fourneau et G. Urbain.

M. Pierre Lambert, ingénieur-chimiste I. C. P., 10 *bis*, boulevard de l'Ourcq, à Sevran (Seine-et-Oise), présenté par MM. Muraour et Olmer.

M. Wunschendorff, professeur agrégé à la Faculté de Médecine d'Alger, présenté par MM. Desgrez et Blanchetière.

MM. Sou Phouti, 3, rue des Carmes, Paris,

Jean Descombes, ingénieur-chimiste, 22, avenue Reille, Paris,

présentés par M. Blaise et Mlle Montagne.

M. le Président fait connaître la distinction qui vient d'être accordée à notre collègue M. J. A. Le Bel, promu Commandeur de la Légion d'Honneur.

M. le Président fait part de la mort de notre collègue C. Chabrié, professeur à la Sorbonne, directeur de l'Institut de Chimie appliquée. Il rappelle les traits principaux de la carrière du défunt, et exprime à sa famille les condoléances de la Société chimique.

Un pli cacheté (n° 481) a été déposé par M. Ch. Marschalk, et un autre (n° 482) par M. Tiffeneau et M[lle] Jeanne Lévy.

M. Freundler fait hommage à la Société chimique d'un exemplaire de ses leçons de S. P. C. N., publiées sous le titre d'*Introduction à l'étude des complexes biologiques* (P. Belin, éditeur).

Le but de ces leçons a été de donner aux candidats qui préparent le certificat de S. P. C. N., des notions générales qui leur permettront ultérieurement de se rendre compte de leurs aptitudes et de leurs goûts, et de choisir plus facilement la science expérimentale dans laquelle ils se spécialiseront.

Mais M. Freundler s'est proposé un autre objectif non moins important. Il a cherché à montrer que l'étude d'un problème physiologique concret, tel que la *concentration spécifique d'un élément* l'iode) dans un organisme qui se développe sans culture artificielle, nécessite l'emploi des techniques chimiques, physiques et histologiques ; qu'à la base il doit y avoir une très grande pratique de l'analyse chimique, qui seule peut donner la certitude absolue de ce qui est ; mais que la chimie est impuissante à utiliser et interpréter les résultats fournis par l'analyse chimique et spectrographique.

Les notions de l'*électronique*, les *propriétés* des *membranes* qui règlent l'osmose et la diffusion, la connaissance des *phénomènes d'absorption et de transformation des radiations lumineuses* doivent intervenir ensuite pour permettre de comprendre les échanges de matière et d'énergie avec le milieu ambiant, qui sont réglés par la *Loi de modération* et qui sont corrélatifs de l'évolution de l'organisme.

Ces notions peuvent et doivent être exposées dans les cours préparatoires. Les techniques des divers ordres sont enseignées dans des laboratoires spécialisés ; mais l'enseignement pratique chimique de base, n'est pas actuellement réalisé dans les Écoles ou Instituts de chimie où la durée des études est trop longue pour les étudiants qui se destinent aux sciences naturelles. Il serait désirable que l'amélioration des travaux pratiques de chimie du certificat de S. P. C. N. pût combler cette lacune.

De la sorte, on pourrait avec une année d'études complémentaires, année de perfectionnement, préparer des travailleurs exercés pour les laboratoires de recherches, des collaborateurs extrêmement utiles pour les médecins, et aussi, pour plus tard, des instructeurs doués d'idées larges et aptes à enseigner.

Sur l'association moléculaire.

M. G. ANTONOFF expose ce qui suit :

Le poids moléculaire d'un liquide peut être déterminé selon la théorie proposée, en appliquant les lois de van't Hoff aux systèmes qui se séparent en deux couches liquides superposées dans lesquelles les deux phases doivent contenir le même nombre de molécules par unité de volume, les deux solutions étant isoosmotiques.

Les corps purs qui se condensent au-dessous de leur point critique obéissent exactement aux mêmes lois ; ils forment deux phases qui doivent contenir le même nombre de molécules par unité de volume. Tandis que dans le premier cas la condensation s'effectuait dans un solvant, dans ce cas le solvant est absent.

Ainsi le facteur d'association $\varkappa$ se détermine comme le rapport entre δ_l (densité du liquide) et δ_v (densité de vapeur) $\varkappa = \frac{\delta_l}{\delta_v}$.

Ce rapport augmente au fur et à mesure qu'on s'éloigne du point critique, indiquant qu'il doit y avoir des transformations moléculaires dans l'état liquide en fonction de la température. Comme toutes les réactions chimiques ont lieu suivant la loi des proportions multiples, les propriétés physiques doivent indiquer les étapes par lesquelles ces réactions passent.

En effet, l'examen de toutes les propriétés physiques montre qu'elles changent toutes d'une façon discontinue en fonction de température (voir *Phil. Mag.*, juillet 1925 et suite).

Sur le bromo-3, le chloro-3 et le dichloro-3.4-β-naphtol.

M. Ch. MARSCHALK expose ce qui suit :

Ces recherches ont été entreprises dans le but d'examiner l'influence de la substitution du β-naphtol en 3 et 3-4 sur la nuance et les solidités des colorants azoïques développés sur fibres textiles dans le genre du rouge para.

On sait que les anilides de l'acide β-oxynaphtoïque-2.3 donnent dans ces conditions des colorants particulièrement solides (naphtol A S, etc.).

L'introduction de l'élément chlore ou brome en 3 n'a pas la même influence favorable, la solidité à la lumière des colorants qui dérivent de ces β-naphtols halogénés en 3 n'est pas meilleure que celle des produits analogues préparés avec le β-naphtol.

En 1921, époque à laquelle ces recherches ont été faites, les dérivés halogénés en 3 du β-naphtol étaient inconnus.

Leur préparation a été réalisée à partir des dérivés halogénés de l'α-nitroso-β-naphtol de constitution connue par réduction en aminonaphtols correspondants, transformation en diazooxydes et élimination du groupement diazoïque par le stannite alcalin.

La diazotation n'a été possible que par un tour de main qui consiste à faire réagir une solution aqueuse contenant du sulfate de

cuivre et du nitrite de sodium, sur la base libre en absence complète d'acide.

Le bromo-3-β-naphtol n'a pas été décrit jusqu'à présent ; le chloro-3 et dichloro-3.4-β-naphtol ont été décrits en 1926, dans le brevet allemand n° 431165 de l'I. G.

Ce procédé est basé sur l'élimination par des réducteurs de l'halogène en position 1 dans les dérivés polyhalogénés du β-naphtol.

Les substances obtenues d'après les deux procédés ont été identifiées.

Société chimique de France. — Sectiou de Lille.

Séance du 19 Décembre 1927.

Présidence de M. Jouniaux.

Dosage du Cl total dans le suc gastrique.

L'un d'eux ayant utilisé avec succès le ferrocyanure de zinc comme agent de défécation du lait et du sang, pour y doser les chlorures, MM. Raquet et Paget ont songé à utiliser le même agent de défécation pour le suc gastrique.

A la suite d'un certain nombre d'essais pratiques sur des sucs gastriques prélevés par tubage après ingestion des repas d'épreuve d'Ervald, les auteurs ont adopté le mode opératoire suivant :

Introduire dans un ballon jaugé de 150 cc., 10 cc. de suc gastrique, 100 cc. d'eau, 2 cc. de $Fe(CN)^6K^4$ à 15 0/0, mélanger et ajouter 2 cc. de $(CH^3.COO)^2Zn$ à 30 0/0, et compléter à 150 cc. avec de l'eau. Agiter. Filtrer.

A 100 cc. du filtrat ajouter 5 cc. de NO^3H et 10 cc. de NO^3Ag $n/10$. Agiter et filtrer. Dans 100 cc. du nouveau filtrat doser l'excès de NO^3Ag par la méthode Charpentier-Volhard. Soit n le nombre de cc. de sulfocyanure versés. Le Cl dosé évalué en NaCl est donné par la formule :

$$0/00 = 0.8775\,(18-1.15n) \text{ ou } 8.775-n \text{ à } 1\ 0/00 \text{ près.}$$

En comparant les résultats trouvés par ce mode opératoire avec ceux donnés par les méthodes de Laudat et de Hayem, les auteurs ont constaté qu'ils dosent ainsi le Cl total contenu dans le suc gastrique.

Le fait qu'ils ont obtenu à froid et sans destruction de la matière organique des résultats comparables à ceux fournis par les procédés qui agissent énergiquement sur les substances carbonées, prouve l'inutilité de la destruction préalable de la matière organique et semble démontrer une fois de plus que dans le suc gastrique la combinaison dite improprement « chloro-organique » est très instable puisque la seule action d'un déféquant suffit pour la dissocier.

Conférence de M. Pariselle sur les théories de la dissociation ionique partielle et de l'activité ionique.

Après avoir exposé l'ensemble de la théorie de la dissociation partielle des molécules d'électrolytes en ions, M. Pariselle énumère les cas où les résultats du calcul ne sont pas vérifiés par l'expérience et développe la théorie des facteurs d'activité ionique qui tend à expliquer ces anomalies.

M. Lenoble présente un ouvrage sur les *synthèses totales en chimie organique.*

Election du Bureau pour 1928 :

MM. Lemoigne............. *Président.*
Pariselle............. *Vice-Président.*
Paget................ *Secrétaire.*

SÉANCE DU 30 JANVIER 1928.

Sur les aminoxydes des alcaloïdes (V).

MM. Max et Michel Polonovski exposent la suite de leurs travaux sur les aminoxydes des alcaloïdes et décrivent les N-oxydes de tropacocaïne et de pseudotropine, ainsi qu'un certain nombre de leurs dérivés, notamment les dérivés N-acétylés, obtenus par l'action de $(CH^3CO)^2O$ sur ces aminoxydes, suivant la réaction générale décrite précédemment par ces auteurs.

Sur la constitution de la pseudoscopine.

MM. Max et Michel Polonovski poursuivant leurs recherches sur la constitution du noyau de la scopolamine, apportent de nouveaux arguments en faveur de la configuration symétrique du schéma dernièrement proposé par eux pour la pseudoscopine.

L'oxydation sulfochromique ménagée de cette base conduit en effet à l'aldéhyde métaoxybenzoïque et à la méthylamine, ce qui confirme la similitude de constitution de la pseudoscopine et de la base scopinium. La scopoline n'est que très difficilement oxydée par ce réactif et ne donne pas la moindre trace d'aldéhyde 3-oxybenzoïque.

Les auteurs signalent également des différences profondes entre tous les dérivés de la pseudoscopine et ceux de la scopoline : éthers benzoïques, éthers tropiques, phényluréthanes, bases nor, dérivés sodés, action de l'acide chlorosulfonique, etc., différenciation qui ne s'expliquerait nullement par une simple stéréoisomérie géométrique, mais qui repose certainement sur une isomérie de position

Les auteurs ont enfin réalisé la transformation partielle de la pseudoscopine en scopoline sous l'action de SO^4H^2 et CH^3CO^2H à 160°.

M. Paget présente un nouveau type d'extracteur.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 20 JANVIER 1928.

Présidence de M. A. MOREL, *président.*

MM. LOCQUIN et HEILMANN font part des résultats auxquels les a conduits l'oxydatiou ménagée des pyrazolines et donnent une interprétation du mécanisme probable de cette oxydation assez complexe.

Cet exposé a déjà fait l'objet d'une note parue récemment dans les Comptes rendus de l'Académie des Sciences (1927), t. **185**, p. 1477).

Le Bureau pour 1928 est ainsi constitué :

Président............	MM. GAULT.
Vice-Présidents.......	MEUNIER et FLORENCE.
Secrétaire............	DŒUVRE.
Trésorier............	ROMAN.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 27. — Sur l'acétolyse de la mannocellulose ; obtention de deux nouveaux sucres, un tétramannoboloside et un pentamannoholoside ; par MM. Gabriel BERTRAND et Jules LABARRE.

(25.1.1928.)

La maunocellulose est une substance rappelant beaucoup, par l'ensemble de ses propriétés physico-chimiques, la cellulose ordinaire mais en différant d'une manière radicale en ce qu'elle donne, par hydrolyse complète, du mannose et non du glucose. Elle constitue la plus grande partie de l'amande de *Phytelephas macrocarpa* R. et P. (palmiers), bien connue sous les noms de corrozo et d'ivoire végétal, dans laquelle elle joue le rôle de substance de réserve. On la trouve aussi, ou une substance très voisine, dans l'amande d'autres espèces végétales, telles que le dattier, l'olivier, le caféier, le *Stychnos nux vomica* (1), dans le bois des Gymnospermes (2), etc.

Or, si l'on commence à entrevoir la constitution de la cellulose

(1) REISS, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 609. — EM. FISCHER et HIRSCHBERGER, *D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 1155. — JOHNSON, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1896; t. **18**, p. 214.

(2) GAB. BERTRAND, *Bull. Soc. chim.*, 1900 (3), t. **23**, p. 87.

ordinaire, on ne sait pour ainsi dire rien de précis touchant celle de la mannocellulose; on ignore notamment, malgré quelques résultats obtenus par Pringsheim (3), puis par Pringsheim et Seifert (4), et enfin plus récemment par Patterson (5), le nombre et le mode d'association des molécules de mannose qui entrent dans la construction de la substance de réserve.

Nous avons pensé que la méthode utilisée il y a quelques années par l'un de nous, en collaboration avec Mlle Benoist (6), méthode qui avait permis d'obtenir un triglucoside nouveau, le procellose, à partir de la cellulose ordinaire, permettrait peut-être de jeter un peu de clarté sur ce difficile problème.

En conséquence, nous avons d'abord extrait une certaine quantité de mannocellulose de la sciure de corrozo obtenue comme déchet d'une fabrique de boutons. Cette sciure a été nettoyée et en grande partie déminéralisée par un lavage à l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique (1 0/0) puis épuisée, par une série de macérations, à la température ordinaire, avec de la lessive de soude à 5 0/0. Chaque macération était de 48 heures. Les solutions alcalines filtrées ont été neutralisées par l'acide acétique, les précipités recueillis sur une toile, lavés à fond avec de l'eau, puis déshydratés avec de l'alcool, enfin lavés à l'éther et desséchés. Le premier précipité de couleur grise a été mis à part. Tous ceux qui ont suivi étaient blancs et constitués par une poudre facilement hydrolysable en mannose par ébullition avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique à 4 ou 5 0/0. Avec 8 à 10 macérations, on a pu obtenir en mannocellulose purifiée environ la moitié du poids de la sciure de corrozo (7).

Acétolyse.

La préparation de mannocellulose a été traitée par un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique dans des conditions telles que l'acétolyse soit ménagée, c'est-à-dire que l'on obtienne, autant que cela est possible, les produits de désintégration intermédiaires entre la substance primitive et le mannose. Il a fallu ajouter assez d'acide sulfurique pour catalyser la réaction, mais ne pas en ajouter trop, pour ne pas transformer complètement la mannocellulose en mannose. Après quelques tâtonnements nous nous sommes servis d'un mélange de 50 cc. d'acide sulfurique concentré et d'un litre d'anhydride acétique bouillant entre + 135 et + 140.

(3) *Zeits. physiolog. Chem.*, 1912, t. 80, p. 376.

(4) *Ib.*, 1922, t. 123, p. 205.

(5) *Journ. Chem. Soc.* (Transact.), 1923, t. 123, p. 1139.

(6) Gab. BERTRAND et Mlle BENOIST, *Bull. Soc. chim.*, 1923 (4), t. 33, p. 1451, et 1924, t. 35, p. 58.

(7) Les rendements varient d'une macération à l'autre : ils augmentent d'abord, puis diminuent. Pratiquement, ceux de la 2e jusqu'à la 6e ou 7e valent seuls la peine d'être recueillis. Le produit correspond à ce que Baker et Pope ont appelé la mannane A par opposition à la partie non dissoute dite mannane B (*Journ. Chem. Soc.*, 1900, t. 77, p. 696). Voir aussi : M. Lüdtke (*Ann. Chem.*, 1927, t. 456, p. 201).

L'opération est conduite de la manière suivante : la mannocellulose, réduite en poudre fine et tamisée, est introduite par portions de 5 gr. à chaque opération, dans 4 fois son poids du mélange acide. En agitant, la dissolution se fait en une minute et demie environ, tandis que la température monte à près de 90°. Aussitôt la dissolution obtenue, on verse le liquide en filet dans un demi-litre d'eau froide, en agitant vivement : Les acétines formées se précipitent sous la forme d'une poudre blanche ou légèrement jaunâtre qu'on lave à fond avec de l'eau froide et qu'on sèche à + 40°. Le rendement est d'environ 9 gr. Il a été préparé en tout près de 2 kg. d'acétines.

Saponification.

Pour libérer les glucides de leurs acétines, on fait tomber peu à peu, mais aussi vite que possible et en agitant vivement : 25 gr. d'acétines finement pulvérisées dans 100 cc. d'une solution de 300 gr. de potasse par litre d'alcool à 95°. La solution de potasse est placée dans un verre à pied plongeant dans une terrine d'eau froide : la température du mélange en réaction s'élève légèrement, sans dépasser 25 à 30°. Après un instant, les glucides se séparent sous forme de combinaisons potassiques plus ou moins pulvérulentes. On les décante sur un filtre de Büchner, on les lave avec un peu d'alcool à 95° et on les redissout aussitôt dans 50 à 100 cc. d'eau distillée. La dissolution est assez lente ; on la favorise le plus possible à l'aide d'un agitateur. En même temps et au fur et à mesure, on neutralise par des additions d'acide perchlorique concentré, ajouté avec précaution. Quand les combinaisons glucidiques, qui s'étaient d'abord agglomérées en une masse poisseuse, sont entièrement dissoutes, on ajoute une nouvelle quantité d'acide perchlorique de façon à précipiter exactement le potassium, celui des combinaisons glucidiques et celui de l'acétate entraîné. On additionne d'un demi-volume environ d'alcool, on laisse reposer jusqu'au lendemain, on essore, lave le précipité avec de l'alcool à 60°, et concentre le liquide par distillation dans le vide, à consistance de sirop clair. A celui-ci. on ajoute un demi-volume d'alcool et on laisse reposer 24 heures; enfin, après essorage, on concentre la solution à consistance de sirop épais. Ce sirop, dont on obtient environ 15 gr. à partir de 100 gr. de sciure de corozo, renferme un mélange des glucides produits par l'acétolyse.

Fractionnement.

La séparation de ces glucides est laborieuse et longue. Après une série d'essais, la méthode suivante a fourni les résultats que nous décrirons plus loin. On réunit ce qu'on a pu obtenir de sirop et on le fractionne par une suite de dissolutions partielles, d'abord dans l'alcool fort, puis dans l'alcool à 75°.

Pour cela on traite le sirop, supposé à 10 0/0 d'eau, avec assez d'alcool à 95° pour obtenir un mélange à 90° environ. Le sirop est fluidifié au bain-marie, on y verse peu à peu en agitant l'alcool à

95°, préalablement porté à l'ébullition; on fait bouillir le tout ensemble quelques minutes, au réfrigérant ascendant, puis on laisse refroidir complètement jusqu'au lendemain. On décante alors le liquide limpide surnageant dans un matras bien sec que l'on bouche et que l'on abandonne à la cristallisation.

Le sirop est additionné d'une petite quantité d'eau mesurée (environ 10 0/0)) en chauffant au bain-marie et eu remuant; on finit par obtenir un mélange homogène que l'on traite, comme ci-dessus, par de l'alcool à 95°. On obtient une solution numéro 2 que l'on abandonne aussi à la cristallisation, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la concentration dans l'alcool fort qui était au début de plus de 7 0/0 soit tombée à 0,5 ou à 0,6 0/0.

A partir de ce moment, on continue le fractionnement, mais en ajoutant assez d'eau chaque fois pour que le mélange hydro-alcoolique soit seulement au titre de 75°. La solubilité remonte à plusieurs centièmes pour retomber finalement à presque rien.

Les solutions ne doivent pas se troubler immédiatement après leur décantation, ni même du jour au lendemain. Si cela arrivait, il faudrait les transvaser après 24 heures, dans un nouveau matras: d'autre part, on joindrait le dépôt, alors sirupeux, à la partie principale, en voie de fractionnement (en se servant pour cela de l'eau que l'on doit ajouter pour liquéfier le sirop).

Cristallisation.

Les matras étant abandonnés dans un endroit où la température ne varie pas trop, on voit apparaître après quelques jours ou quelques semaines des dépôts dont l'accroissement cesse après six semaines à deux mois.

Dans les premiers matras, ces dépôts ont un aspect nettement cristallin, dû à la présence d'un reste de perchlorate de potassium; dans les autres, ils affectent plutôt l'aspect de très petites demi-sphères, d'abord transparentes, puis translucides; ces demi-sphères grossissent, augmentent de nombre et finissent par former une couche continue, opalescente, dans la partie inférieure du matras.

Lorsque les dépôts n'augmentent plus, on les recueille isolément, on les lave avec un peu d'alcool au même titre que celui de l'eau-mère et on les dessèche dans le vide, sur l'acide sulfurique.

Les dépôts des premiers matras, d'abord légèrement colorés en jaune, les suivants incolores, ont, comme il est mentionné plus haut, une texture nettement cristalline qu'ils doivent à la présence d'un peu de perchlorate de potassium. En les traitant rapidement par une petite quantité d'eau froide, ajoutant un peu d'alcool à la solution aussitôt les cristaux du sel minéral isolés et filtrant, on en sépare une matière sucrée que l'on récupère par évaporation à froid dans le vide sur l'acide sulfurique. Les dépôts qui suivent sont incolores et exempts de perchlorate. Ils sont de texture microcristalline et présentent des caractères différents, selon qu'ils proviennent de l'alcool à 90 ou à 75°.

Les dépôts retirés de l'alcool à 90° fondent entre + 230 et + 250° et leur pouvoir réducteur augmente par hydrolyse acide dans le

rapport de 1 à un peu plus de 3. Il en est de même de la matière sucrée séparée des cristaux de pérchlorate. On a réuni toutes ces fractions sous la désignation provisoire de cristaux A.

Les dépôts qui proviennent des épuisements par l'alcool à 75° fondent autour de + 270° et leur pouvoir réducteur passe par hydrolyse de 1 à un peu plus de 5. On les a réunis sous la désignation également provisoire de cristaux B.

Quant aux eaux-mères, on les a rassemblées en deux portions, à 90 et à 75°, et, après distillation dans le vide, on a soumis les sirops à de nouveaux fractionnements. C'est ainsi que les eaux-mères de la substance A ont fourni 5 fractions avec l'alcool à 90° et 2 avec l'alcool à 75. Il y a eu, à la fin de ces fractionnements, comme des premiers, un résidu insoluble dans l'alcool à 75° qui a été mis à part.

Purification.

Tous les cristaux A provenant de la première et de la seconde série de fractionnements ont été réunis, finement pulvérisés et soumis à des épuisements successifs, par agitation au moulin hydraulique, durant 24 heures, avec chaque fois 50 cc. d'alcool à 75°. Voici les résultats de ces épuisements :

CRISTAUX A.

Numéros des épuisements	Température de l'observation	Concentration de la solution (en gr.)	Pouvoir rotatoire de la solution	Point de fusion de la substance dissoute
1	21	2,17	— 1°16′	+ 255
2	20	1,13	— 1,10	264
3	21	0,75	— 0,20	268
4	22	0,40	— 0,12	272
5	23	0,20	— 0 06	278-80
6	27	0,22	— 0,08	278-80
7	24	0,21	· 0,06	278-80
8	23	0,20	0,06	278-80
9	21	0,20	— 0,06	278-80

La température a été prise au moment où on a arrêté l'agitation. La concentration a été déterminée par évaporation à froid dans le vide sur l'acide sulfurique. Le pouvoir rotatoire indiqué est celui de la solution alcoolique examinée sous 5 décimètres de longueur.

On a opéré de même sur l'ensemble des cristaux B, mais, comme la solubilité dans l'alcool à 75° était faible, on a continué avec de l'alcool à 70°, puis à 60°. Voici les résultats obtenus :

CRISTAUX B.

Numéros des épuisements	Température de l'observation	Concentration de la solution (en gr.)	Point de fusion de la substance dissoute
1 (alcool à 75°)	+ 21	0,14	+ 272
2 (—)	20	0,60	298-300
3 (—)	23	0,065	298-300
4 (alcool à 70°)	24	0,10	298-300
5 (—)	24	0,10	298-300
6 (—)	23	0,095	298-300
7 (alcool à 60°)	22	0,12	298-300

En écartant des proportions importantes de substances qui devront être plus tard soumises à de nouveaux fractionnements, nous sommes donc arrivés à deux produits homogènes, l'un représenté par l'ensemble des portions 5 à 9 des cristaux A et l'autre par l'ensemble des portions 3 à 7 des cristaux B. Nous avons trouvé, en étudiant ces deux produits, qu'ils présentent la composition et les caractères de nouveaux sucres dont le premier serait formé par l'union de quatre molécules de mannose avec élimination de trois molécules d'eau et le second par l'union de cinq molécules du même hexose avec élimination de quatre molécules d'eau.

D'après les propositions de la Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie biologique (8), ces sucres appartiennent au groupe des *osides* et au sous-groupe des *holosides*, le premier est un tétramannoholoside et le second un pentamannoholoside.

Voici les expériences qui nous ont amenés à cette conclusion et les principales propriétés des nouveaux sucres.

Composition élémentaire.

Pour la déterminer, un poids connu de substance telle quelle a été brûlé; on a dosé, en même temps l'eau d'hydratation dans une autre prise d'essai. La combustion a été effectuée suivant la méthode de microdosage de Pregl et la déshydratation obtenue dans le vide sur l'acide sulfurique, à la température de + 40°. On a trouvé pour les substances supposées anhydres :

	C 0/0	H 0/0
Tétramannoholoside	43.07	6.55
Pentamannoholoside	43.42	6.50
Calculé pour un dimannoholoside	42.10	6.43
— — trimannoholoside	42.85	6.34
— — tétramannoholoside	43.24	6.30
— — pentamannoholoside	43.47	6.28

(8) *Bull. Soc. chim. biol.*, 1927, t. 9, p. 939.

Cryoscopie.

On a opéré sur un gramme de substance déshydratée en solution aqueuse à 5 0/0. Comparativement, on a déterminé dans les mêmes conditions le poids moléculaire du saccharose et celui du lactose (en tenant compte alors de l'eau de cristallisation). On a trouvé :

	Abaissement du point de congélation	Poids moléculaire correspondant
Tétramannoholoside.....	0° 143	668
Pentamannoholoside	0,113	832
Saccharose..............	0,285	332
Lactose	0,290	328

Le poids moléculaire calculé étant :

Pour un	dimannoholoside, p^r le saccharose et le lactose..	342
—	trimannoholoside........................	504
—	tétramannoholoside......................	666
—	pentamannoholoside......................	828

Osazones.

Une solution de 0gr,100 de chacune des matières sucrées dans 4 à 5 cc. d'eau a été chauffée au bain-marie bouillant pendant une heure avec trois molécules de *p*-bromophénylhydrazine, les osazones se sont séparées par refroidissement. On les a filtrées, lavées avec de l'eau, puis un peu d'alcool et séchées dans le vide sur l'acide sulfurique : On a obtenu respectivement 0gr,022 et 0gr,17 de ces osazones. Les dosages d'azote au micro-Dumas ont donné :

	N trouvé 0/0	N calculé 0/0
Avec la *p*-bromophényltétramannoholosidosazone ..	5.41	5.59
— *p*-bromophénylpentamannoholosidosazone .	4.71	4.81

Avec l'osazone d'un trimannoholoside on aurait eu 6,67 0/0 d'azote.

Propriétés physiques.

Les deux nouveaux sucres cristallisent lentement de leurs solutions alcooliques sursaturées en sphérocristaux d'abord transparents, opalescents lorsqu'ils grossissent, finissant par former un dépôt continu, d'aspect translucide ou porcelanique, dans la partie inférieure des matras. Sortis de leur eau-mère et séchés, ils sont en grains hémisphériques ou en croûtes minces à surface intérieure mamelonnée de couleur blanche et opaque.

Ils ne sont pas déliquescents mais assez fortement hygroscopiques : lorsque, ayant été déshydratés par un séjour de 24 heures dans le vide sur de l'acide sulfurique, à la température de + 40°,

on les abandonne au contact de l'air, ils reprennent rapidement, presque en quelques minutes si on opère sur de petites quantités, environ une molécule, et, plus lentement, environ deux molécules d'eau, et, cela, sans changer d'aspect.

Ile sont très solubles dans l'eau, d'où ils se déposent par évaporation en croûtes blanches et opaques, très obscurément cristallisées.

Très peu solubles dans l'alcool fort, même bouillant, ils se dissolvent :

Le tétramannoholoside	dans l'alcool à	75°	à raison de	0.20 0/0	à	20
Le pentamannoholoside		75	—	0.06 —		—
—	—	70	—	0.10 —		—
—		60	—	0.12 —		

Leur point de fusion n'est pas net. Pris sur la matière réduite en poudre fine, au bloc Maquenne, on trouve (pour la fusion instantanée) : + 278-280° pour le tétramanuoboloaide et + 298-300° pour le pentamannoholoside.

Ces sucres sont lévogyres, en solution aqueuse, sans mutarotation. Nous avons mesuré, sur des solutions à 5 0/0 et sous une épaisseur de 20 centimètres, à la température de + 20°, soit quelques minutes après le commencement de la dissolution, soit plusieurs heures après :

Pour le tétramannoholoside ...	$\alpha = -2°32'$	d'où	$[\alpha]_D =$	$-25°20'$
et pour le pentamannoholoside...	$\alpha = -3,10$	—	$[\alpha]_D =$	$-31,40$

Propriétés chimiques.

Pouvoir réducteur. — En employant la méthode décrite autrefois par l'un de nous (9), on trouve que 50 milligr. :

De tétramannoholoside précipitent.	20mgr,8	de cuivre
De pentamannoholoside — .	18mgr,8	—
De mannose précipitent............	95mgr,9	—

Le premier de ces sucres a donc un pouvoir réducteur environ 4 fois et demie plus faible et le second environ 5 fois plus faible qne le mannose.

Hydrolyse. — Des solutions sucrées de concentrations connues, additionnées de 1 0/0 d'HCl (3 0/0 en volume d'acide chlorhydrique à 22° B.), furent chauffées au bain-marie bouillant et examinées toutes les demi-heures, jusqu'à ce que le pouvoir réducteur cessât d'augmenter. Les prises d'essai équivalant à 17mgr,5 du mannoholoside étudié, on a obtenu :

(9) *Bull. Soc. chim.*, 1906 (3), t. 35, p. 1285.

	Durée de l'hydrolyse	Cuivre précipité en milligr.	Mannose correspondant
Avec le tétra-mannoholoside.	0 heure	9,0	24,8
	1/2 —	18,2	50,2
	1 —	38,0	106,8
	1 h. 1/2	38,0	106,8
	2 heures	38,0	106,8
Avec le penta-mannoholoside.	0 heure	7,75	22,0
	1/2 —	22,3	64,5
	1 —	39,0	109,7
	1 h. 1/2	39,0	109,7
	2 heures	39,0	109,7

L'augmentation de pouvoir réducteur par hydrolyse complète est donc de 4,3 pour le tétramannoholoside et de 5 pour le pentamannoholoside.

Nous nous sommes assurés que l'hydrolyse totale correspondait à la transformation intégrale des nouveaux holosides en mannose, sans mélange de glucose ni d'aucune autre espèce d'ose (10).

Pour cela, nous avons chauffé un poids connu de chacun des sucres à hydrolyser (compris entre $0^{gr},100$ et $0^{gr},125$), bien desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, avec 3 cc. d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 0/0 d'HCl, pendant deux heures au bain-marie bouillant, dans un tube à essai muni d'un petit réfrigérant ascendant. La solution fut alors refroidie, additionnée de $0^{gr},100$ d'acétate de sodium cristallisé, pour transformer l'acidité chlorhydrique en acidité acétique, et de 1 cc. de solution récente d'acétate de phénylhydrazine renfermant un dixième de son poids de la base aromatique. La mannoshydrazone a commencé à se précipiter presque immédiatement. On l'a laissée se déposer pendant trois heures, eu agitant de temps en temps, puis on l'a recueillie sur un petit filtre taré, en se servant de l'eau-mère filtrée, à plusieurs reprises, pour entraîner complètement les cristaux; enfin on a lavé avec environ 6 cc. d'eau, essoré le filtre et son contenu par pression entre des feuilles de papier à filtrer, séché et pesé. An poids de mannoshydrazone obtenu, on a ajouté $0^{mgr},8$ par cent. cube d'eau-mère et de liquide de lavage, pour tenir compte de la solubilité.

Comparativement, un poids à peu près égal de mannose pur (11) a été dissons dans l'acide chlorhydrique à 1 0/0 d'HCl et traité par

(10) Du fructose, de l'arabinose, du glucose avaient été signalés parmi les produits de l'hydrolyse acide de l'ivoire végétal (Baker et Pope, *Journ. Chem Soc*, 1900, t. 77, p. 696; Irvanoff, *Journ. f. Landw*, 1908, t. 56, p. 217).

(11) De pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = 13°,92$ (Gab. Bertrand, *Bull. Soc. Chim.*, 1906 (3), t. 35 p. 1285.

l'acétate de sodium et la phénylhydrazine, en opérant dans les mêmes conditions que ci-dessus. On a trouvé ainsi :

	Mannose (en gr.)	4-mannoside (en gr.)	5-mannoside (en gr.)
Sucre pesé................	0,1145	0,114	0,112
Mannose correspondant....	"	0,1232	0,1237
Hydrazone calculée........	0,1717	0,1848	0,1826
Hydrazone pesée..........	0,1716	0,1825	0,1801

L'hydrolyse des deux mannosides s'accomplit avec facilité, comme le montrent les expériences ci-dessus. En conséquence, il faut prendre soin de ne pas chauffer les solutions sucrées en milieu acide pendant les préparations. Cela est déjà nécessaire lorsqu'il s'agit d'obtenir les mannosides, cela l'est encore lorsqu'on veut préparer, par exemple, leurs osazones : un chauffage en solution renfermant un excès d'acide acétique conduirait à une précipitation plus ou moins avancée de mannoshydrazone.

Nous n'avons obtenu, à la suite de nos longues expériences que quelques grammes des deux sucres à l'état pur par kilog. de mannocellulose : il est probable que cela est dû, pour une bonne part, à ce que la désintégration des mannosides intermédiaires entre la mannocellulose et le mannose se produit facilement au cours de l'acétolyse; même dans les conditions où nous nous sommes placés, c'est surtout du mannose qui a été libéré (à l'état d'acétine), comme l'a montré l'examen des eaux-mères séparées des premières cristallisations.

Les deux mannoholosides que nous avons réussi à isoler ne sont pas les seuls corps engendrés par l'acétolyse de la mannocellulose : nous ne pouvons encore affirmer qu'il se forme à côté d'eux un dimannoholoside et un trimannoholoside, identiques à ceux ou voisins de ceux qui ont été entrevus par Pringsheim et Seifert (12); les probabilités que nous avons à cet égard ne pourront être transformées en certitude que par de nouvelles expériences, et, particulièrement, par la séparation des corps en nature, mais nous avons reconnu l'existence d'un mannoside (ou de mannosides) vraisemblablement plus complexes que les précédents : cette substance ou ces substances se trouvent dans la partie laissée à la fin des épuisements par l'alcool faible ; elles ont un pouvoir réducteur inférieur à celui du pentamannoholoside et ce pouvoir augmente dans le rapport de plus de 1 à 7 par hydrolyse totale.

Les divers mannosides dont il est question dans ce mémoire ne peuvent être produits que par la dégradation progressive de la mannocellulose ou par l'association de plusieurs molécules de

(12) *Loc. cit.*

mannose sous l'influence du mélange de réactifs employé pour l'acétolyse. Si, comme cela est le plus probable, le premier de ces processus est le vrai, la mannocellulose de *Phytelephas* doit être considérée comme le résultat de l'association d'un nombre assez élevé de molécules de mannose, au moins égal à six et selon toute vraisemblance plus grand encore.

N° 28. — Action des dérivés organo-magnésiens sur les acétonitriles trisubstitués; par Mme RAMART-LUCAS et M. F. SALMON-LEGAGNEUR.

(21.1.1928.)

Au cours des recherches que l'un de nous poursuit sur les transpositions moléculaires, il nous était nécessaire d'avoir à notre disposition des cétones de constitution :

$$\begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \qquad \begin{matrix} Ar \\ R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \qquad \begin{matrix} Ar \\ Ar' \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

(I) (II) (III)

R, R', R'', étaut des radicaux alcoylés, Ar, Ar' des radicaux arylés.

Il n'existait aucune méthode générale permettant de préparer les cétones du type (II) et (III). Les essais faits par l'un de nous (1), pour alcoyler le benzoyldiphénylméthane et obtenir ainsi des cétones de formule (III) avaient complètement échoué. Seules les cétones (I) pouvaient être obtenues par alcoylation des alcoylacétophénones au moyen de l'amidure de sodium et des halogénures d'alcoyles (2).

Ces composés étant destinés à nous servir de matières premières, il fallait les obtenir avec de bons rendements. A cette fin nous avons condensé le bromure de phénylmagnésium sur les trialcoyl-, phényldialcoyl-, et diphénylalcoyl-acétonitriles.

L'action du réactif de Grignard sur les nitriles a été étudiée en particulier par MM. Biaise (3), Moureu et Mignonac (4), Bruylants (5), etc...

Cependant, à notre connaissance aucun essai de ce genre n'avait été effectué sur les acétonitriles trisubstitués.

Nous avons constaté que, en général, la réaction se fait normalement et conduit, avec d'excellents rendements, aux cétones cherchées. Dans la plupart des cas nous avons pu isoler, sous forme de chlorhydrate ou de bromhydrate, la cétimine qui se forme intermédiairement :

(1) Mme Ramart-Lucas, *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 1619.
(2) Haller et Bauer, *Ann de Chim.* (8), 1913, t. **28**, p. 373.
(3) Blaise, *C. R.*, 1901, t. **132**, p. 40 et 1901, t. **133**, p. 1217.
(4) Moureu et Mignonac; *C. R.*, 1913, t. **158**, p. 1801.
(5) Bruylants, *Bull. Ac. roy. Belg.*, 1911, t. **7**, p. 252 et 1922, t. **8**, p. 7; *Bull. Soc. ch. Belg.*, 1922, t. **31**, p. 175 et 225.

$$\begin{matrix}R \\ R' \\ R''\end{matrix}\!>\!C\text{-}CN + C^6H^5MgBr \rightarrow \begin{matrix}R \\ R' \\ R''\end{matrix}\!>\!C\text{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}\text{-}C^6H^5 \rightarrow \begin{matrix}R \\ R' \\ R''\end{matrix}\!>\!C\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

Les sels de cétimines s'hydrolysent avec une facilité variable avec la nature des radicaux R; ils sont d'autant plus stables que les radicaux sont plus lourds. C'est ainsi que le chlorhydrate de triméthylacétophénone-imine est transformé instantanément en triméthylacétophénone par simple action de H^2O, alors que le sel de la diphénylisopropylacétophénone-imine, chauffé pendant longtemps avec une solution alcoolique de HCl s'hydrolyse à peine.

Après de nombreux essais d'hydrolyse de ces imines particulièrement stables, nous avons obtenu de bons résultats en employant une solution acétique d'acétate de sodium. Nous avons d'autre part constaté que les sels de cétimines donnent très facilement des oximes des cétones correspondantes quand on les traite par NH^2OH en présence d'acétate de sodium lors même que ces cétones ne donnent pas d'oximes quand on les traite directement, dans les mêmes conditions par NH^2OH.

Les rendements en cétones à partir des nitriles sont d'autant plus élevés que le poids moléculaire du nitrile est plus faible.

Avec le diphénylbenzylacétonitrile, le bromure de phénylmagnésium ne semble guère réagir. Par contre le chlorure de benzylmagnésium conduit avec le diphénylbenzyl — ainsi qu'avec le triphényl-acétonitrile à une réaction tout à fait différente. Sous l'action du complexe magnésien, le nitrile se scinde et l'on obtient comme produits finaux un carbure dérivant du nitrile par remplacement du groupe CN par un atome d'H, un cyanure métallique et du dibenzyle en quantité telle qu'on ne peut le considérer comme un produit secondaire.

M. Grignard (6) et M. Leroide (7) ont également observé des phénomènes analogues en faisant agir des dérivés organo-magnésiens sur certaines molécules qui possèdent en α vis-à-vis d'un groupe CO ou COOR un atome de C tertiaire. La rupture s'effectue entre CO ou COOR et le C tertiaire. D'après leurs résultats expérimentaux ces savants ont supposé que la rupture se faisait avant tout autre réaction. Ils ont interprété l'action de $CH^3.MgI$ sur l'éther diéthylacétylacétique (I) (Grignard), et celle de $CH^3.CH^2.CH^2.MgBr$ sur l'éther diméthylmalonique (II) (Leroide) de la façon suivante :

(I)
$$CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{(CH^2\text{-}CH^3)^2}{C}\text{-}COOR + CH^3\text{-}MgI \rightarrow CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3 + IMg\text{-}\underset{(CH^2\text{-}CH^3)^2}{C}\text{-}COOR$$

(6) Grignard, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 13, conférence.
(7) Leroide, *Ann. de Chim.* (9), 1921. t. 16, p. 101.

(II) $(CH^3)^2=C=(COOR)^2 + CH^3-CH^2-CH^2MgBr \rightarrow$

$\rightarrow CH^3-CH^2-CH^2-COOR + BrMg-C\langle^{COOR}_{(CH^3)^2}$

En supposant une relation semblable dans l'action de $C^6H^5.CH^2.MgCl$ sur nos nitriles il devrait se faire.

(III) $(R)^3\equiv C-CN + C^6H^5-CH^2-MgCl \rightarrow (R)^3\equiv C-MgCl + C^6H^5-CH^2-CN$

Or, si cette interprétation rend bien compte de la formation du carbure $(R)^3\equiv CH$ provenant de l'hydrolyse de $(R)^3\equiv C.MgCl$, elle est incompatible d'une part aves la présence de dibenzyle et de cyanure métallique, et d'autre part avec le fait que nous n'avons pu isoler ni cyanure de benzyle ni dibenzylcétone (laquelle devrait se former si dans le mélange $C^6H^5.CH^2.MgCl$ et $C^6H^5.CH^2.CN$ sont en présence).

Il faut donc admettre que la réaction ne se fait pas suivant (III) mais peut s'exprimer par :

(IV) $(R)^3\equiv C-CN + 2\,C^6H^5-CH^2-MgCl \rightarrow$

$\rightarrow (R)^3\equiv C-MgCl + (C^6H^5-CH^2)^2 + MgCl-CN$

Pour expliquer le mécanisme de ces ruptures de molécules sous l'influence d'un complexe magnésien, on peut admettre que ce dernier donne avec la molécule d'éther ou de cétone un composé d'addition peu stable (α) dans lequel plusieurs atomes sont liés par des « semivalences » (8). Ce composé d'addition peu stable sera susceptible de se dissocier soit en régénérant les produits initiaux, soit en donnant naissance à des molécules différentes.

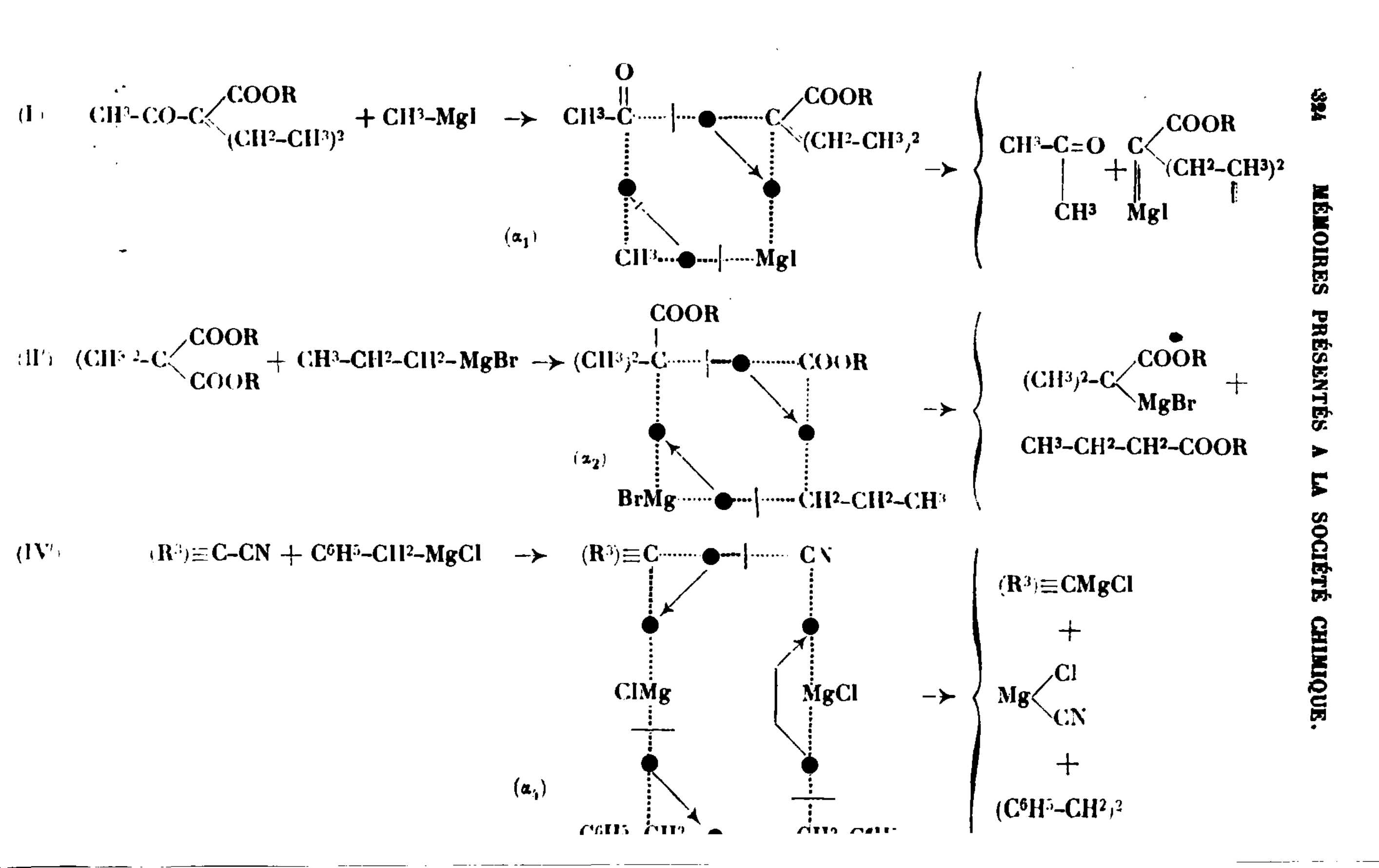
C'est ainsi que pour les réactions (I), (II) et (IV) nous pouvons concevoir la formation de complexes peu stables (α_1), (α_2) et (α_4) qui se dissocieraient suivant (I'), (II') et IV'). Voir les formules p. 324.

Partie expérimentale.

§ 1er *Action du bromure de phénylmagnésium sur le triméthylacétonitrile.*

Nous avons condensé 1 molécule 1/4 à 1 mol. 1/2 de C^6H^5MgBr préparé en solution éthérée avec une solution benzénique de 1 mol. de triméthylacétonitrile. On chasse l'éther et on chauffe quelque temps à la température d'ébullition du benzène. La combinaison magnésienne forme un dépôt cristallin; on décante la solution benzénique et lave avec un peu d'éther anhydre le magma cristallin. Celui-ci est ensuite décomposé en le projetant sur un mélange de glace et de NH^4Cl; on épuise rapidement à l'éther, décante et sèche aussitôt la solution éthérée. Cette dernière est traitée par un courant de gaz chlorhydrique parfaitement sec; il se dépose alors un

(8) Jean Perrin, *C. R.*, 1927, t. 185, p. 559.


(I)
$CH^3-CO-C\langle^{COOR}_{(CH^2-CH^3)^2}$ + CH^3-MgI →
O
CH^3-C COOR
C $(CH^2-CH^3)^2$
(α_1)
CH^3 MgI
→
$CH^3-C=O$
CH^3
+
C COOR
$(CH^2-CH^3)^2$
MgI
(II)
$(CH^3)^2-C\langle^{COOR}_{COOR}$ + $CH^3-CH^2-CH^2-MgBr$ →
COOR
$(CH^3)^2-C$ COOR
(α_2)
BrMg $CH^2-CH^2-CH^3$
→
$(CH^3)^2-C\langle^{COOR}_{MgBr}$ +
$CH^3-CH^2-CH^2-COOR$
(IV)
$(R^3)\equiv C-CN$ + $C^6H^5-CH^2-MgCl$ →
$(R^3)\equiv C$ CN
ClMg
MgCl
(α_1)
→
$(R^3)\equiv CMgCl$
+
$Mg\langle^{Cl}_{CN}$
+
$(C^6H^5-CH^2)^2$

précipité blanc qu'on essore rapidement à l'abri de l'air et qui constitue le :

Chlorhydrate de triméthylacétophénone-imine : $(CH^3)_3{>}C{-}C(=NHHCl){-}C^6H^5$.

Ce sel est purifié par dissolution dans le chloroforme et précipitation par l'éther anhydre. Après avoir effectué deux fois ce traitement on obtient un produit sensiblement pur. Il fond à 234-235° en tube capillaire; il est très instable; traité par l'eau il donne immédiatement la triméthylacétophénone; traité par une solution de NH^2OHHCl et d'acétate de soude, l'oxime correspondante fondant à 167°.

Dosage de Cl. — I. Subst., 0gr,1426; NO^3Ag, N/10, 7cc,45. — II. Subst., 0gr,1255; NO^3Ag, N/10, 6cc,55. — Calculé pour $C^{11}H^{16}NCl$: Cl 0/0, 17,95. — Trouvé : Cl 0/0, I : 18,52; II : 18,50.

La solution éthérée de laquelle on a isolé le dérivé cétiminé, lavée à l'eau et au CO^3Na^2 donne une certaine quantité de triméthylacétophénone. Rendement total de l'opération en triméthylacétophénone : 72 0/0.

§ 2. *Action de* C^6H^5MgBr *sur le méthyléthylphénylacétonitrile.*

Nous avons condensé 1 mol. 1/4 de C^6H^5MgBr avec 1 molécule de nitrile au sein du toluène. Le produit de la réaction a été chauffé à l'ébullition à reflux pendant une journée, puis décomposé par de l'eau glacée et la quantité calculée d'acide bromhydrique en léger excès pour dissoudre la magnésie. La solution toluénique décantée, lavée au CO^3Na^2 et séchée sur du SO^4Na^2 a donné à la distillation avec un rendement de 55 0/0 un produit bouillant de 188° à 192° sous 18 mm. et constituant la :

Méthyléthylphénylacétophénone : $(CH^3)(C^2H^5)(C^6H^5){>}C{-}COC^6H^5$.

Cette dernière rectifiée bout intégralement de 187-189° sous 16 mm. et est constituée par une huile épaisse. Traitée dans diverses conditions par le chlorhydrate d'hydroxylamine ou de semicarbazide elle n'a donné ni oxime, ni semicarbazone.

C'est le seul composé qui ne nous ait pas donné de dérivé cétiminé.

Analyse. — Subst., 0gr,1536; CO^2, 0gr,4805; H^2O, 0gr,1051. — Trouvé : C 0/0, 85,32; H 0/0 : 7,66. — Calculé pour $C^{17}H^{18}O$: C 0/0, 85,64; H 0/0, 7,62.

§ 3 *Action de* C^6H^5MgBr *sur le diéthylphénylacétonitrile.*

La condensation a été effectuée comme la précédente au sein du toluène et en employant les mêmes proportions. Après une journée

de chauffe, le produit de la réaction est décomposé par l'eau glacée et un léger excès d'acide bromhydrique dilué. Dans ces conditions, il ne tarde pas à se déposer entre les deux couches toluène et eau un produit cristallisé qu'on sépare par essorage et qui constitue le :

Bromhydrate de diéthylphénylacétophénimine : $(C^2H^5)(C^2H^5)(C^6H^5)C{-}C(=NHHBr){-}C^6H^5$.

Ce sel est purifié par dissolution dans l'alcool auquel on ajoute ensuite une certaine quantité d'éther; il cristallise alors sous forme de lamelles brillantes solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther et le benzène et fondant à 208-210° en se décomposant.

Dosage de Br. — Subst., 0gr,2977; NO^3Ag, N/10, 8cc,85. — Trouvé : Br 0/0, 23,76. — Calculé pour $C^{18}H^{22}NBr$: Br 0/0, 24,06.

Traité par une solution alcoolique d'HCl, le sel de cétimine donne après reprise par l'eau un produit huileux qu'on épuise à l'éther et qu'on distille dans le vide. La totalité du distillat passe à 218° sous 35 mm. et se prend en masse. Il constitue la :

Diéthyl-phénylacétophénone : $(C^2H^5)(C^2H^5)(C^6H^5)C{-}CO{-}C^6H^5$.

Cette dernière est purifiée par cristallisation dans l'alcool; on obtient ainsi de magnifiques prismes solubles dans les solvants usuels et fondant à F. 48-49°.

Analyse. — Subst., 0gr,2224; CO^2, 0gr,6951; H^2O, 0gr,1615. — Trouvé ; C 0/0, 85,24; H 0/0, 8,12. — Calculé pour $C^{18}H^{20}O$, C 0/0, 85,66; H 0/0, 7,99.

Oxime : Elle s'obtient instantanément en faisant agir une solution hydroalcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de soude sur le bromhydrate de cétimine. Recristallisée dans l'alcool chaud, elle se présente sous forme de fines aiguilles feutrées fondant à F. 187-188°.

Analyse. — Subst., 0gr,1422; CO^2, 0gr,4241; H^2O, 0gr,1021; (Kjeldahl) : Subst., 0gr,1912; SO^4H^2, N/10, 6cc,95. — Trouvé : C 0/0, 81,28; H 0/0, 8,03: N 0/0, 5,09.—Calculé pour $C^{18}H^{21}ON$: C 0/0, 80,85; H 0/0, 7,92; N 0/0, 5,24.

§ 4 *Action de* C^6H^5MgBr *sur l'éthyl-benzylphénylacétonitrile.*

En opérant avec ce nitrile dans les mêmes conditions qu'au paragraphe précédent on obtient le *bromhydrate d'éthyl-benzylphénylacétophénimine* : Fines aiguilles blanches, F. 227° avec décomp.

Dosage de Br. — Subst., 0gr,3942; NO^3Ag, N/10, 9cc,85. — Trouvé : Br 0/0, 19,97. — Calculé pour $C^{23}H^{24}NBr$: Br 0/0, 20,27.

Ce bromhydrate de cétimine traité par une solution alcoolique

d'HCl donne quantitativement la :

Ethyl-benzyl-phényl-acétophénone : $C^6H^5CH^2 \!\!\!\!\begin{array}{l} C^2H^5 \\ \\ C^6H^5 \end{array}\!\!\!\! > C\text{-}COC^6H^5$.

Cette cétone cristallise spontanément. On la purifie par cristallisation dans l'alcool chaud, on obtient ainsi des grandes tables hexagonales de point de fusion F. 112°-113°. (Rendement total de l'opération en cétone : 65–70 0/0).

Analyse. — Subst., 0gr,1725; CO^2, 0gr,5557; H^2O. 0gr,1113. — Trouvé C 0/0, 87,86; H 0/0, 7,22. — Calculé pour $C^{22}H^{20}O$: C 0/0, 87,85; H 0/0, 7,06.

Oxime : Elle s'obtient très facilement en traitant une solution alcoolique du bromhydrate de cétimine par l'hydroxylamine. Elle ne se forme pas par action directe de NH^2OH sur la cétone. Recristallisée dans l'alcool elle se présente sous l'aspect de petites aiguilles fondant à 201-202°.

Analyse. — Subst., 0gr,1432; CO^2, 0gr,4425; H^2O, 0gr,0948. — Kjeldahl; Subst, 0gr,2055; SO^4H^2, N/10, 6cc,00. — Trouvé : C 0/0, 84,27; H 0/0, 7,40: N 0/0, 4,10. — Calculé pour $C^{22}H^{21}ON$: C 0/0, 83,85; H 0/0, 7,04; N 0/0, 4,25.

§ 5. *Action de* C^6H^5MgBr *sur le diphénylisopropylacétonitrile*

Le diphénylisopropylacétonitrile : $\begin{array}{l} (C^6H^5)^2 \\ (CH^3)^2CH \end{array}\!\! > C\text{-}CN$, déjà décrit par l'un de nous (9) sous forme d'une huile distillant à 193-195°, et préparé suivant la même technique, a été obtenu à l'état cristallisé. Purifié par cristallisation dans l'alcool chaud on l'a obtenu sous forme de paillettes brillantes fondant à 59°. Le nitrile diphénylacétique qui a servi à sa préparation a été lui-même obtenu, soit en distillant l'amide diphénylacétique avec 1 fois 1/2 son poids de P^2O^5. (Rendement 70 0/0), soit en traitant la même amide par son poids de chlorure de thionyle en solution benzénique. (Rendement 70 0/0.)

Nous avons ainsi condensé 3 molécules de C^6H^5MgBr avec 1 molécule de diphénylisopropyl-acétonitrile au sein du xylène. Après 3 jours de chauffe à l'ébullition et en opérant comme précédemment nous avons obtenu avec un rendement de 30 0/0 env. le :

Bromhydrate de diphénylisopropylacétophénimine.

Il se présente sous forme de petits cristaux fondant peu nettement vers 250° en se décomposant.

Analyse. — Subst., 0gr,2050; CO^2, 0gr,5278; H^2O, 0gr,1125. — *Dosage de Br.* — Subst., 0gr,2905; NO^3Ag N/10, 7cc,27. — Trouvé : C 0/0, 70,21; H 0/0, 6,14; Br 0/0, 20,00. — Calculé pour $C^{23}H^{24}NBr$: C 0/0, 70,03; H 0/0, 6,14; Br 0/0, 20,28.

C'est un sel relativement stable, il ne s'hydrolyse que difficilement. Pour obtenir la cétone avec de bons rendements le mieux est de dissoudre 1 mol. de bromhydrate dans une quantité suffisante

(9) Mme Ramart-Lucas, *Ann. Chim.* (8), 1913, t. 30. p. 418.

d'acide acétique à laquelle on ajoute une solution de 2 mol. d'acétate de soude. Le mélange est chauffé durant plusieurs jours à 100°. Par refroidissement il se dépose la :

Diphényl-isopropyl-acétophénone : $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ (CH^3)^2CH \end{matrix} \Big> C\text{-}COC^6H^5.$

Cette cétone qu'on obtient ainsi avec un rendement de 90 0/0 à partir de la cétimine, est recristallisée dans l'alcool chaud. On obtient ainsi des paillettes brillantes fondant à 98°, solubles dans les solvants usuels.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1497; CO^2, 0gr,4828; H^2O, 0gr,0926. — II. Subst., 0gr,1475; CO^2, 0gr,4733; H^2O, 0gr,0909. — Trouvé : I. C 0/0, 87,95; H 0/0, 6,92. — II. C 0/0, 87,51; H 0/0, 6,90. — Calculé pour $C^{23}H^{22}O$: C 0/0, 87,85; H 0/0, 7,06.

Oxime : Elle s'obtient en chauffant durant une journée une solution alcoolique de bromhydrate de cétimine avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acétate de soude. Recristallisée dans l'alcool elle se présente sous forme de petites aiguilles fondant à 163-164°.

Analyse. — Kjeldahl : Subst., 0gr,1905; SO^4H^2, N/10, 5cc,95. — Trouvé : N 0/0, 4,37. — Calculé pour $C^{23}H^{23}ON$: N 0/0, 4,25.

§ 6. *Action de* $C^6H^5CH^2MgCl$ *sur le diphénylbenzylacétonitrile.*

Le diphénylbenzylacétomtrile $\begin{matrix} (C^6H^5)^2 \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{matrix} \gg C\text{-}CN$ a été également soumis à l'action de C^6H^5MgBr au sein du xylène. Le produit de la réaction traité comme précédemment laisse régénérer le diphénylbenzylacétonitrile presque intégralement. Nous n'avons pu isoler qu'une petite quantité d'un produit fondant à 153-154° auquel une analyse assigne la formule brute $C^{17}H^{12}O$ mais que nous n'avons pu identifier de façon plus précise faute de matière. Par contre le chlorure de benzylmagnésium (3 à 5 mol.) condensé avec le diphénylbenzylacétonitrile (1 mol.) au sein du toluène ou du xylène a donné de l'$\alpha.\alpha.\beta$-triphényléthane : $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5\text{-}CH^2 \end{matrix} \Big> CH.$

Le produit de la réaction repris comme d'habitude n'a donné aucun dérivé cétiminé. Même en reprenant avec précaution par un mélange de NH^4Cl et de glace pilée, en épuisant rapidement à l'éther et en saturant la solution éthérée par HCl on n'obtient ni le chlorhydrate de la cétimine de la tétraphénylbutanone qui serait le produit normal de la réaction ni celui de la dibenzylcétone qui pourrait se former ainsi que nous l'avons expliqué plus haut.

La solution xylénique, lavée et séchée, a donné à la distillation sous 18 mm. deux fractions importantes. La première distillant de 130° à 165° est uniquement constituée par du dibenzyle qu'on a obtenu en quantité telle qu'on ne puisse ici le considérer comme un produit secondaire. La deuxième passant de 190° à 230° est

constituée par du triphényléthane (F. 54°) qu'on fait recristalliser dans l'alcool et qu'on obtient aussi avec un rendement de 70 0/0.

La portion intermédiaire passant de 165° à 190° semble être simplement un mélange de dibenzyle et de triphényléthane; nous n'avons pu y déceler aucune trace de dibenzylcétone.

Quant à la petite quantité de distillat que nous avons recueilli avant 130°, comme la formation de cyanure de benzyle pouvait être envisagée nous l'avons traité par l'acide sulfurique à 85 0/0. Cette saponification ne nous a donné qu'un produit visqueux et nous n'avons pu isoler ni amide ni acide phénylacétique.

Par contre la solution aqueuse de laquelle on a séparé la solution xylénique initiale, traitée par de la soude et une solution ferroso-ferrique puis acidifiée donne un abondant précipité de bleu de Prusse. Ceci indique bien qu'il y a eu formation de cyanure métallique durant la réaction.

§ 7. *Action de* $C^6H^5CH^2MgCl$ *sur le triphénylacétonitrile.*

Nous avons complété cette étude par l'action de $C^6H^5CH^2MgCl$ sur le triphénylacétonitrile $(C^6H^5)^3{\equiv}C{-}CN$. Ce dernier a été préparé suivant la techaique de E. et O. Fisher (10) à partir du chlorure de triphénylméthane, lui-même obtenu par la méthode de Gomberg (11). En condensant comme précédemment 4 molécules de $C^6H^5CH^2MgCl$ avec une molécule d'acétonitrile au sein du toluène et en décomposant le produit de la réaction par l'eau chlorhydrique on obtient à la distillation 2 fractions importantes, l'une constituée par du dibenzyle, l'autre par du triphénylméthane qu'on recueille ainsi avec un rendement de 70 0/0. La solution aqueuse de laquelle on a séparé la solution toluénique donne également, par action de la soude et une solution ferroso-ferrique un précipité de bleu de Prusse.

N° 29. — Contribution à l'étude de la préparation des cétones phénoliques d'après la méthode de Hoesch; par MM. A. KORCZYNSKI et A. NOWAKOWSKI.

(24.12.1927.)

D'après Gatterman (1) ou obtient les aldéhydes phénoliques eu faisant réagir l'acide cyanhydrique sur les phénols en présence de l'acide chlorhydrique sec ; on obtient ici comme produits transitoires les aldimines : $C^6H^4.(OH).CH{=}NH,HCl$.

K. Hoesch (2) en utilisant cette réaction indiquée par Gattermann, a condensé les nitriles des séries grasse et aromatique avec les

(10) E. et O. Fisher, *Lieb. Ann.*, 1878, t. 194, p. 260.
(11) Gomberg, *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 3147.
(1) L. Gattermann, *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 1149; *Ann. Chem.*, 1907, t. 357, p. 313.
(2) K. Hoesch, *D. ch. G.*, 1915, t. 48, p. 1122. — K. Hoesch et Th. Zarzecki, *D. ch. G.*, 1917, t. 50, p. 462.

phénols et leurs éthers méthyliques en présence du chlorure de zinc et de l'acide chlorhydrique sec ; il y a alors formation, de même que dans le procédé mentionné, d'une imine qui conduit par hydrolyse à une cétone phénolique.

Cette méthode qui permet de travailler à une température d'environ 0° présente de nombreux avantages sur la réaction de Friedel et Crafts qui, comme on le sait par les travaux de Nencki (3) cause quelquefois des complications chez les polyoxybenzènes. En utilisant cette nouvelle synthèse, Hoesch a préparé la maclurine et quelques cétones analogues.

Cette réaction a été l'objet de nombreuses études (4). On a condensé différents nitriles et phénols ou leurs éthers méthyliques en observant en outre que les dinitriles ne se sont condensés qu'avec une molécule du phénol.

Comme les travaux précités ci-dessus se bornent aux phénols avec deux ou trois groupes hydroxyles, nous nous sommes proposé d'étudier les conditions dans lesquelles on pouvait employer cette nouvelle synthèse des cétones phénoliques. Aussi, avons-nous commencé à étudier la condensation avec le phénol et ses éthers, réaction que nous n'avions pas jusqu'ici rencontrée dans la littérature.

Au cours de notre travail, J. Houben (5) a publié les résultats qu'il avait obtenus en condensant les nitriles avec le phénol et qui sont les chlorhydrates de l'oxyde de phényle et d'acétimine répondant à la formule générale : $C^6H^5.O.\underset{\underset{R}{|}}{C}=NH,HCl$. De ces essais il résulte en effet que la condensation du noyau benzénique d'après Hoesch n'a pas eu lieu.

Dans un travail publié après les expériences exécutées par nous et que nous indiquerons ici, J. Houben et W. Fischer (6) ont montré que l'α-naphtol s'est condensé légèrement avec l'acétonitrile et les nitriles mono- et trichloracétiques pour donner la cétone correspondante et que même l'éther du phénol s'est soumis à cette réac-

(3) M. Nencki, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1766, 1768 ; 1899, t. **32**, p. 2414,

(4) E. Fischer et O. Nouai, *D. ch. G.*, 1917, t. **50**, p. 611. — A. Sonn. *D. ch. G.*, 1917, t. **50**, p. 1262, 1292 ; 1919. t. **52**, p. 923. — P. Karrer et S. Rosenfeld, *Helv. chim. Acta*, 1919, t. **2**, p. 466 ; 1921, t. **4**, p. 203, 707. — H. Stephen et W. Slater, *Chem. Soc.* 1920, t. **117**, p. 309. — K. Freudenberg, *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 1416 ; *Ann. Chem.*, 1925, t. **446**, p. 87. R. Robinson et H. Nishikawa, *Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 839. — E. Chapmann et H. Stephen, *Chem. Soc.*, 1922, t. **123**, p. 404. — J. Shoesmith et J. Haldana, *Chem. Soc.*, 1924, t. **125** p. 113. — B. Baker et R. Robinson, *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 1424. — H. Stephen et J. Marsh, *Chem. Soc.*, 1925, t. **127**, p. 1633. — G. Carrara et E. Cohn, *Gazz. chim. ital.*, 1926, t. **56**, p. 134. — J. Murai, *Chem. Soc. Japan*, 1926, t. **1**, p. 129. — W. Borsche et C. Walter, *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 461. — W. Baker et R. Robinson, *Chem. Soc.*, 1926, p. 2713. — Th. Stevens, *Chem. Soc.*, 1927, p. 178.

(5) J. Houben, *D. ch. G.*, 1926, t. **59**, p. 2878.

(6) J. Houben et W. Fischer, *D. ch. G.*, 1927, t. **60**, p. 1759.

tion pourvu que l'on employât les dérivés chlorés de l'acétonitrile.

Nos recherches se sont concentrées dans la même direction, mais avec cette différence que nous avons condensé les nitriles aromatiques substitués négativement avec l'anisol et l'éther diphénylique. Cependant, nous n'avons pas réussi à réaliser cette condensation. L'attente d'un résultat positif s'est fondée sur l'observation que les nitriles substitués négativement ont donné un meilleur rendement que les nitriles non substitués pendant leur condensation avec les di- et triphénols. Nos résultats concordent donc avec ceux de Houben.

Quant à la réaction de l'anisol ou de l'éther diphénylique avec l'acétonitrile, il nous faut noter la séparation des complexes moléculaires de composition $(C^8H^5.O.CH^3).(CH^3.CN).2HCl$ et $(C^6H^5.O.C^6H^5).(CH^3.CN).2HCl$, parce que la connaissance de telles combinaisons nous éclaire peut-être sur le mécanisme de la réaction étudiée.

Quant aux dioxybenzènes, on sait d'autre part que la résorcine se condense convenablement pour donner la cétimine resp. cétone dans la position 4. Nos recherches ont démontré que ni la pyrocatéchine et l'hydroquinone ni leurs éthers ne se sont condensées avec les nitriles suivants : acétonitrile, benzonitrile et nitrile de l'acide *p*-chlorobenzoïque.

Jusqu'ici on n'a pas encore étudié la condensation de l'oxyhydroquinone pour obtenir les cétones phénoliques d'après Hoesch; nous avons constaté que l'introduction d'un groupe hydroxyle dans la molécule de l'hydroquinone résistante est une condition avantageuse pour la formation des cétones phénoliques, c'est-à-dire que le nitrile s'est en même temps condensé dans les positions ortho et para vis-à-vis des groupes hydroxyles. Nous avons appliqué l'oxyhydroquinone à la préparation d'une isomère de la maclurine, de même que nous avons effectué la préparation des isomères de la maclurine partiellement méthylée en mettant en réaction le vanillonitrile et le nitrile de l'acide 2,6-diméthoxybenzoïque avec l'éther triméthylique de la phloroglucine et avec la phloroglucine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Action de l'acétonitrile sur l'éther diphénylique.

On dissout 4gr,1 d'acétonitrile et 17 gr. d'éther diphénylique dans 40 cc. d'éther et l'ensemble est saturé de gaz acide chlorhydrique à 0-5°. Au bout de quelques minutes se précipitent des cristaux incolores. Après deux heures on munit le ballon d'un tube à chlorure de calcium et le garde dans la glacière pendant deux jours, après quoi on lave rapidement les cristaux recueillis avec l'éther sec et les dessèche dans le dessiccateur sur du chlorure de calcium. Ce produit extrêmement hygroscopique est insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole, mais se dissout facilement dans l'eau froide, l'alcool, l'acide acétique et le chloroforme en se décomposant en acétoni-

trile, éther diphénylique et acide chlorhydrique. Son point de fusion est 124-126° (déc.). Rendement 1gr,2.

Analyses. — Subst., 0gr,2370 ; AgCl, 0gr,2435. — Subst. 0gr,1415 : N 6cc,0 à 18° sous 745 mm. — Trouvé : Cl 0/0, 24,9 ; N 0/0, 4,9. — Calculé pour $(C^6H^5.O.C^6H^5).(CH^3.CN).2HCl$: Cl 0/0, 24,9 ; N 0/0, 4,9.

Grâce à la présence d'une petite quantité de chlorure de zinc on obtient cette combinaison moléculaire avec un rendement beaucoup meilleur. Par l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange de 2 gr. d'acétonitrile, de 8gr,5 d'éther diphénylique et d'un gr. de chlorure de zinc, nous avons obtenu 5gr,6 de cette combinaison moléculaire contenant des traces de zinc.

Action de l'acétonitrile sur l'anisol.

On dissout 4gr,1 d'acétonitrile et 10gr,8 d'anisol dans 50 cc. d'éther, ajoute 1 gr. de chlorure de zinc et dirige dans le mélange à 0-5° un courant d'acide chlorhydrique sec. Après 30 minutes se précipite un liquide huileux légèrement coloré en brunâtre qui ne cristallise pas, même après quelques jours d'abandon à basse température. On décante la couche éthérée et jette par petites portions le liquide huileux dans l'éther sec et refroidi en mélangeant avec une baguette. Si le produit ne se précipite pas cristallin, on doit répéter le processus précédent. Le produit obtenu est incolore, cristallin et très hygroscopique. P. f. 104-112° (déc.).

Le produit obtenu est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétiqne et le chloroforme en se décomposant en acétonitrile, anisol et acide chlorhydrique et ne se dissout pas dans l'éther ni dans l'éther de pétrole. Rendement 0/0, 34.

Analyses. — Subst., 0gr,3291 ; AgCl, 0gr,4189. — Subst., 0gr,1285 ; N, 7cc,0 à 20° sous 754 mm. — Trouvé : Cl 0/0, 31,5 : N 0/0, 6,3. — Calculé pour $C^9H^{13}ONCl^2$: Cl 0/0, 31,9 ; N 0/0, 6,4.

Les essais effectués en vue d'isoler, par l'action du nitrile de l'acide *p*-bromobenzoïque sur l'anisol, une combinaison moléculaire analogue aux précédentes n'ont donné aucun résultat.

D'autre part nous n'avons pas réussi à condenser la pyrocatéchine avec l'acétonitrile, ni le guayacol avec l'acétonitrile, le benzonitrile et le *p*-chlorobenzonitrile, ni l'hydroquinone avec l'acétonitrile et le benzonitrile.

Les essais effectués en vue de modifier la réaction indiquée par Hoesch, par l'usage de l'éther amylique ou du benzène comme agents dissolvants, n'ont pas donné de résultats dans le cas du mélange de l'acétonitrile et de l'éther diphénylique, bien que nous ayons maintenu la température de la réaction à 80° (benzène) et à 100° (éther amylique).

Chlorhydrate de cétimine de la p-nitrobenzorésorcine

$$C^6H^3(OH)^2.C.(NH.HCl).C^6H^4.NO^2.$$

On dissout 2gr.9 de nitrile de l'acide *p*-nitrobenzoïqne et 2gr,2 de résorcine dans 120 cc. d'éther et ajoute à cette dissolution 1 gr. de

chlorure de zinc sec. On fait arriver dans ce mélange un courant d'acide chlorhydrique sec. Le passage de l'acide chlorhydrique dure de 6 à 8 heures. Après avoir abandonné le mélange pendant 12 heures à température basse, on constate qu'au bout de ce temps se sont séparés des cristaux jaunâtres. On les triture avec de l'éther, essore à la trompe et dissout dans 15 cc. d'acide chlorhydrique 10 0/0 à 50° ; après quelques heures il se sépare de longues aiguilles jaunes.

Analyses. — Subst., 0gr,1635 ; N, 13cc,8 à 16° sous 748 mm. — Subst., 0gr,2671 : AgCl, 0gr,1341. — Trouvé : N 0/0, 9,8 ; Cl 0/0, 12,1. — Calculé pour $C^{13}H^{11}O^{4}N^{2}Cl$: N 0/0, 9,5 ; Cl 0/0, 12,0.

Le chlorhydrate de cette cétimine se dissout dans l'acide acétique glacial et se précipite de cette solution par l'addition d'éther. Il se dissout aussi dans l'alcool et le chloroforme.

p-Nitrobenzorésorcine $C^6H^3(OH)^2.CO.C^6H^4.NO^2$.

Le chlorhydrate précédent, chauffé à l'ébullition avec 30 parties d'eau, dépose par refroidissement la *p*-nitrobenzorésorcine. Nous avons en outre effectué l'hydrolyse par l'ébullition du chlorhydrate dans l'alcool et précipitation par de l'eau. P. F. 200°.

Analyse. — Subst., 0gr,1488 ; N, 7cc,0 à 17° sous 750 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,5. — Calculé pour $C^{13}H^{9}O^{5}N$: N 0/0, 5,3.

La cétone obtenue est facilement soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique et moins soluble dans le chloroforme, l'éther et l'eau bouillante. En solution alcoolique le chlorure ferrique la colore en brun rouge et dans les alcalis elle se dissout en rouge foncé.

Chlorhydrate de cétimine de la p-bromobenzorésorcine

$C^6H^3(OH^2).C{=}NH.HCl).C^6H^4.Br$.

Nous avons dissous 1gr,5 de *p*-bromobenzonitrile et 3 gr. de résorcine dans 10 cc. d'éther, ajouté 2 gr. de chlorure de zinc sec et saturé le mélange d'acide chlorhydrique. Après deux heures le liquide se colore en jaune foncé et dépose des cristaux. On dirige l'acide chlorhydrique encore pendant une heure et garde le tout dans la glacière pendant deux jours. Les cristaux imbibés d'une huile très visqueuse sont d'abord triturés avec de l'éther, puis dissous à chaud dans 20 cc. d'acide chlorhydrique (10 0/0) et filtrés. Le chorhydrate cristallise par refroidissement en petites aiguilles jaunes qui sont desséchées sur du chlorure de calcium.

Analyses. — Subst., 0gr,1869 ; N, 7cc,3 à 18° sous 746 mm. — Subst., 0gr,2630 ; AgCl, 0gr,1196. — Trouvé : N 0/0, 4,5 ; Cl 0/0, 11,2. — Calculé pour $C^{13}H^{11}O^{2}NClBr$: N 0/0, 4,3 ; Cl 0/0, 10,8.

p-Bromobenzorésorcine $C^6H^3(OH)^2.CO.C^6H^4.Br$.

Nous avous hydrolysé le chlorhydrate de cétimine par l'ébullition pendant deux minutes dans une petite quantité d'alcool et recristallisé dans l'alcool dilué les aiguilles jaunes qui se sont séparées après l'addition d'eau. Cette cétone, dont le rendement était 50 0/0, cristallise aussi bien dans l'eau, se dissout dans les alcalis en jaune foncé et donne avec le chlorure ferrique en solution alcoolique une coloration violette. P. f. 164°.

Analyse. — Subst., 0gr,1457; AgBr, 0gr,0935. — Trouvé : Br 0/0, 27,3. — Calculé pour $C^{13}H^9O^3Br$: Br 0/0, 27,2.

p-Nitrobenzophloroglucine $C^6H^4(NO^2).CO.C^6H^2(OH)^3$.

On dissout 2gr,9 de *p*-nitrobenzonitrile et 3gr,2 de phloroglucine desséchée dans 120 cc. d'éther. ajoute 1 gr. de chlorure de zinc et dirige dans le mélange un courant d'acide chlorhydrique sec. Après deux heures se précipitent des cristaux du liquide coloré en rouge brunâtre. Le passage de l'acide chlorhydrique dure encore une heure; après avoir abandonné le mélange pendant deux jours à température basse, nous avons essoré les cristaux à la trompe, traité au préalable à chaud par 30 cc. d'eau, filtré et chauffé le filtrat pendant 10 minutes à l'ébullition. Les cristaux déposés par refroidissement sont recristallisés dans l'eau en employant un peu de noir animal. On obtient de longues aiguilles jaune foncé fondant à 214-245° et se dissolvant facilement dans l'acide acétique, l'acétone et l'alcool et un peu moins facilement dans le benzène et dans l'éther. Leur rendement est 46 0/0. Ce produit se dissout dans les alcalis dilués en rouge foncé et le chlorure ferrique le colore en bleu.

Analyse. — Subst., 0gr,2073; N, 9cc,7 à 23° sous 759 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,2. — Calculé pour $C^{13}H^9O^6N$: N 0/0, 5,1.

Chloro-4'-trioxy-2.4.5-benzophénone $Cl_{4'}.C^6H^4.CO_1.C^6H^2(OH)^3_{2.4.5}$.

Dissoudre 2gr,7 de *p*-chlorobenzonitrile et 2gr,5 d'oxyhydroquinone dans 30 cc. d'éther. ajouter 1 gr. de chlorure de zinc et diriger un courant d'acide chlorhydrique sec. Après avoir observé au bout de 30 minutes la précipitation d'une couche visqueuse colorée en violet foncé, nous avons gardé l'ensemble dans la glacière pendant quatre jours. Puis décanter l'éther et chauffer à l'ébullition le liquide visqueux dans un courant d'acide carbonique avec 30 cc. d'eau pendant 30 minutes. Par refroidissement il se dépose une masse fortement colorée de laquelle nous avons isolé par des recristallisations successives dans l'alcool dilué des aiguilles colorées en jaune foncé, fondant à 260°. La cétone obtenue se dissout bien dans l'alcool, moins dans l'acide acétique. Les alcalis dilués la colorent en jaune et le chlorure ferrique en solution alcoolique en jaune foncé. Rendement 55 0/0.

Analyse. — Subst., 0gr,1908; AgCl, 0gr,1018. — Trouvé : Cl 0/0, 13,4. — Calculé pour $C^{13}H^9O^4Cl$: Cl 0/0, 13,2.

Dans la couche éthérée que nous avons décantée du produit de condensation, se sont précipités des cristaux de la *p*-chlorobenzamide après l'addition de 15 cc. d'acide chlorhydrique concentré.

Chloro-4'-trioxy-2.3.4-benzophénone $Cl_{4'}.C^6H^4.CO_1.C^6H^2.(OH)^3_{2.3.4}$.

On obtient cette cétone de la manière indiquée ci-dessus en faisant réagir le *p*-chlorobenzonitrile sur l'acide pyrogallique. Le produit de condensation visqueux et coloré en rouge foncé est chauffé à l'ébullition dans uu courant d'acide carbonique avec peu d'eau pendant 10 minutes. Epuiser la solution refroidie par l'éther, redistiller l'éther et recristalliser successivement la masse cristalline dans l'alcool dilué à l'aide du noir animal. La cétone obtenue avec un rendement de 25 0/0 se présente alors en aiguilles faiblement colorées en jaune, fondant à 157-158°. Elle est soluble dans les agents organiques usuels et un peu moins soluble dans l'eau froide.

Analyse. — Subst., 0gr,1855; AgCl, 0gr,1001. — Trouvé : Cl 0/0, 13,9. — Calculé pour $C^{13}H^9O^4Cl$: Cl 0/0, 13,4.

Pentoxy-2.4.5.3'.4'-benzophénone $(HO)^2_{3'.4'}.C^6H^3.CO_1.C^6H^2(OH)^3_{2.4.5}$.

On dissout 4gr,7 de diacétate du nitrile protocatéchique (7) et 5 gr. d'oxyhydroquinone dans le mélange de 8 cc. de chloroforme et de 50 cc. d'éther et ajoute à cette dissolution 2 gr. de chlorure de zinc. On fait arriver dans ce mélange un courant d'acide chlorhydrique sec. Après peu de temps le chlorure de zinc se dissout et le liquide se colore en rouge foncé en déposant lentement un liquide huileux. Après avoir abandonné le mélange pendant 8 jours à température basse, on décante la couche éthérée, traite l'huile par 40 cc. d'acide sulfurique (10 0/0) et chauffe pendant 10 minutes sur le B.-M. Au bout de 12 heures on constate que tout s'est pris en masse. Les cristaux sont d'abord essorés à la trompe, puis étalés sur des plaques poreuses. Quand la plus grande partie de l'huile est absorbée, on fait recristalliser le sulfate de cétimine dans l'eau à chaud en employant un peu de noir animal. On peut aussi bien cristalliser ce sulfate qui se dépose en paillettes jaune intense, dans l'acide acétique.

Analyse. — Subst., 0gr,2156 ; $BaSO^4$, 0gr,0890. — Trouvé : S 0/0, 5,6. — Calculé pour $(C^{13}H^{11}O^5N)^2.H^2SO^4$: S 0/0, 5,1.

Nous avons bouilli le sulfate de cétimine pendant une heure avec 20 parties d'eau au reflux. Dans le filtrat se sont lentement séparées par refroidissement de longues aiguilles jaunes qui recristallisées dans l'alcool dilué, fondent à 242°. Leur rendement était 1gr,2. Cette cétone se dissout facilement dans les agents organiques usuels ; les alcalis la colorent en rouge intense et en solution alcoolique le chlorure ferrique la colore en vert.

Analyse. — Subst., 0gr,1501 ; CO^2, 0gr,3273 ; H^2O, 0gr,0512. — Trouvé : C 0/0, 59,4 ; H 0/0, 3,8, — Calculé pour $C^{13}H^{10}O^6$: C 0/0, 59,5 ; H 0/0, 3,8.

(7) K. Hoesch et Th. Zarzecki, *loc. cit.*

Oxy-4'-tétraméthoxy-2.4.6.3'-benzophénone

$(CH^3.O)_{3'}.(OH)_{4'}.C^6H^3.CO_1.C^6H^2(O.CH^3)^3_{2.4.6}$.

On a ajouté 1 gr. de chlorure de zinc sec et pulvérisé à la solution de 2gr,9 de vanillinonitrile et de 3gr,3 d'éther triméthylique de la phloroglucine dans 30 cc. d'éther. Après la saturation avec l'acide chlorhydrique sec il se précipite au bout de trois heures une couche huileuse colorée en rouge. Après avoir abandonné le mélange pendant 4 jours à température basse, on constate qu'au bout de ce temps tout s'est pris en masse cristalline. On triture cette masse avec de l'éther et essore à la trompe. Les cristaux sont ensuite bouillis pendant 30 minutes avec 30 cc. d'eau; il se précipite des masses jaunes dont la quantité s'augmente après l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque. On purifie cette combinaison en la dissolvant dans l'hydroxyde de potasse 4*n* et en neutralisant le filtrat par l'acide chlorhydrique dilué.

Nous avons analysé cette combinaison et trouvé que c'est la cétimine libre.

Analyse. — Subst., 0gr,1675; N 7cc,1 (à 20° sous 753 mm). — Trouvé : N 0/0, 4,8. — Calculé pour $C^{17}H^{19}O^5N$: N 0/0, 4.4.

Le chlorhydrate de la cétimine précédente ($C^{17}H^{20}O^5NCl$) a été obtenu par dissolution de la cétimine dans cinq parties d'acide chlorhydrique chaud 5*n*. Ce chlorhydrate se dissout faiblement dans l'eau froide, pendant que l'eau bouillante l'hydrolyse de nouveau en cétimine libre.

On obtient le sulfate de cétimine $(C^{17}H^{19}O^5N)^2.H^2SO^4$ en dissolvant à chaud la cétimine dans l'acide sulfurique (15 0/0). Ce sel cristallise par refroidissement en belles paillettes jaunes solubles assez bien dans l'alcool et moins dans l'eau froide.

Les deux sels précédents se comportent différemment. Pendant que le chlorhydrate est hydrolysé par ébullition avec de l'eau en cétimine libre, le sulfate est décomposé dans les mêmes conditions en cétone correspondante.

D'après cette méthode nous avons obtenu 0gr,92 de cétone qui purifiée par des recristallisations successives dans l'acide acétique (80 0/0), se présente en petites paillettes groupées en houppes fondant à 242°. Elle se dissout dans les alcalis dilués en jaune et donne à chaud avec le chlorure ferrique en solution alcoolique une coloration brun rouge.

Analyse. — Subst., 0gr,1256; CO^2, 0gr,2967; H^2O, 0gr,0653. — Trouvé : C 0/0, 64,4; H 0/0, 5,8. — Calculé pour $C^{17}H^{18}O^6$: C 0/0, 64,1; H 0/0, 5,7.

Diméthoxy-2'.6'-trioxy-2.4.6-benzophénone

$(CH^3O)^2_{2'.6'}.C^6H^3.CO_1.C^6H^2(OH)^3_{2.4.6}$.

3gr,2 de nitrile de l'acide diméthoxy-2.6-benzoïque et 2gr,5 de phloroglucine desséchée sur l'acide sulfurique dans le vide ont été

dissous dans 100 cc. d'éther, 1 gr. de chlorure de zinc a été ajouté et un courant d'acide chlorhydrique sec a été dirigé pendant quatre heures dans le mélange. Après deux heures il se précipite déjà une couche huileuse rouge dont la quantité s'augmente pendant la saturation d'acide chlorhydrique. Au bout de quatre heures on a gardé le ballon dans la glacière pendant cinq jours, décanté ensuite l'éther et chauffé à l'ébullition le produit de condensation avec 20 cc. d'eau pendant deux heures. Après filtration il se sépare très lentement de beaux cristaux brunâtres qui, recristallisés dans l'alcool dilué (noir animal) et séchés sur l'acide sulfurique dans le vide, fondent à 216-218°. Rendement $0^{gr},42$.

Le produit se dissout facilement dans l'alcool, le benzène et le chloroforme, moins dans l'éther. Il se dissout dans les alcalis dilués en jaune et donne avec le chlorure ferrique en solution alcoolique une coloration bleue intense.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1419$; CO^2, $0^{gr},3211$; H^2O, $0^{gr},0603$. — Trouvé : C 0/0, 61,7 ; H 0/0, 4,7. — Calculé pour $C^{15}H^{13}O^4$: C 0/0, 62,0 ; H 0/0, 4,8.

(Institut de chimie organique de l'Université da Poznan.)

N° 30. — L'isomérie éthylénique des β-p-tolylbenzalacétophénones; par M. Marius BADOCHE.

(23.12.1927.)

La préparation d'un composé à liaison éthylénique ne fournit pas nécessairement, comme on le sait, les deux isomères stéréochimiques. Le plus souvent même, seul l'un d'eux est obtenu, mais quand le deuxième apparaît lui aussi, c'est toujours d'une manière fortuite, sans qu'aucune règle sûre permette d'en faire la prévision. C'est donc au hasard que l'on doit les exemples connus d'isomérie éthylénique : aussi leur nombre est-il fort insuffisant pour assurer le développement de cette branche de la stéréochimie. Tout renseignement sur les lois de leur formation sera donc une utile acquisition.

De ce point de vue Ch. Dufraisse et ses collaborateurs (1) ont dégagé tout un ensemble de données, par l'étude systématique d'une série de dérivés très variés de la benzalacétophénone C^6H^5-CH=CH-CO-C^6H^5 (2). D'après eux l'apparition simultanée des deux isomères lors de la création d'une double liaison paraît dépendre beaucoup moins de la nature de la réaction génératrice que des

(1) Ch. Dufraisse, *Ann. Chim* (9), 1922, t. 17, p. 138-198. — Ch. Dufraisse et H. Moureu, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 573; *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1946; *Bull. Soc. chim.* (4), 1924, t. 35, p. 676. — Ch. Dufraisse et P. Gérald, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 1285. — Ch. Dufraisse et A. Gillet, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 948; *Ann. Chim.* (10), 1926, t. 6, p. 295. — Ch. Dufraisse et R. Craux, *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. 39, p. 443.

(2) Substitution par divers atomes ou groupements d'un seul ou simultanément des deux atomes d'hydrogène fixés sur la fonction éthylénique.

conditions de l'opération *et surtout de la nature des groupements fixés sur la fonction éthylénique.*

Ainsi les divers procédés de création d'une double liaison paraissent être sensiblement équivalents entre eux du point de vue de la préparation des isomères stéréochimiques, et aucun ne peut être donné comme particulièrement efficace. Par ailleurs, s'il se trouve que la molécule recherchée a la constitution appropriée, on obtiendra facilement les deux corps, quelle que soit la réaction de formation.

Cette influence prépondérante de la constitution se manifeste nettement, encore une fois, dans l'exemple qui fait l'objet du présent mémoire.

La β-*p*-tolylbenzalacétophénone C^6H^5-C(C^6H^4-CH^3)=CH-CO-C^6H^5 possède précisément, comme nous l'avons constaté, la constitution favorable : la préparation aboutit, en effet, à un mélange où chacun des deux isomères se trouve en abondance et peut être facilement isolé. Or, en faisant la synthèse de la même molécule par une autre voie, en vue de vérifier sa constitution, nous avons obtenu un mélange d'isomères tout à fait comparable au premier, bien que le second mode de création de la double liaison fut totalement différent du premier.

On a fréquemment invoqué les phénomènes de transmutation (passage d'un corps éthylénique à son stéréoisomère) pour interpréter les bizarreries de la formation des isomères éthyléniques : on pourrait admettre ici, de même, que l'un des deux s'est formé au dépens de l'autre par transmutation.

Cette hypothèse est peu vraisemblable, car la transmutation fournit, comme nous l'avons vérifié, des mélanges sensiblement moins riches en isomère labile que ceux qui proviennent de la préparation. Il faudrait alors la compléter par l'une ou l'autre des deux suppositions suivantes : ou bien l'isomère labile est le premier produit obtenu et subit secondairement une transmutation qui n'a pas le temps d'atteindre son terme, ou bien, dans les conditions de la préparation, l'équilibre est déplacé en faveur de l'isomère labile. Mais, quelle que soit l'hypothèse admise, il resterait à expliquer l'influence si remarquable de la constitution sur ces phénomènes.

Quant au fait que la substitution dans la benzalacétophénone de l'hydrogène en β par un reste tolyl réalise une constitution favorable, il ne peut qu'être enregistré, en vue d'un classement général, d'où se dégagera sans doute la véritable interprétation.

Les deux réactions de formation de la β-*p*-tolylbenzalacétophénone ont été les suivantes :

1° Isomérisation du phényl-*p*-tolylphényléthinylcarbinol ;

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\text{-}C\equiv C\text{-}C^6H^5 \;\longrightarrow\; \begin{matrix} CH^3\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!C=CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

conformément à la réaction récemment décrite pour le diphénylphényléthinylcarbinol :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big\rangle \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} - C \equiv C - C^6H^5$$

il y a, avec migration, transformation de la liaison acétylénique en liaison éthylénique par un mécanisme qui n'est pas encore élucidé (3);

2° enlèvement de HBr à la cétone saturée correspondante :

$$\begin{matrix} CH^3-C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big\rangle CH-CHBr-CO-C^6H^5$$

obtenue par la méthode de Kohler (4) : addition de bromure de tolylmagnésium à la bromobenzalacétophénone $C^6H^5-CH=CBr-CO-C^6H^5$.

Partie expérimemtale.

Préparation du phényl-p-tolylphényléthinylcarbinol :

$$(4)\ \begin{matrix} CH^3-C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big\rangle \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} - C \equiv C - C^6H^5$$

Dans un matras de 500 cc. contenant du bromure d'éthylmagnésium (4 gr. Mg + 19 gr. C^2H^5Br) et refroidi on verse d'un seul coup 17 gr. de phénylacétylène, fraîchement distillé, dissous dans 17 cc. d'éther anhydre. Il se produit un léger échauffement, en même temps qu'un abondant dégagement gazeux ; on laisse ainsi pendant 20 minutes, puis on chauffe au bain-marie jusqu'à cessation de dégagement d'éthane. On refroidit alors dans l'eau glacée et on introduit peu à peu une solution de 31gr,5 de paraméthylbenzophénone dans 35 cc. d'éther anhydre. On termine par une douce ébullition pendant une heure. Après les traitements habituels, on obtient une huile très visqueuse colorée en jaune brun, distillant à 205° sous 0mm,7 et qui n'a pas cristallisé (rendement en produit brut 46gr,7, soit 97 0/0, calculé par rapport au poids de cétone mise en œuvre).

(3) K. H. Meyer et K. Schuster, *D. ch. G.*, t. 55, p. 815, 1922, et *ibid.*, p. 819). — Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et C. Mackall., *Bull. Soc. chim.*. 1923 (4), t. 33, p. 934. — K. Hess et W. Weltzien, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 2511.

(4) E. P. Kohler et R. M. Johnstin, *Am. chem. Journ.*, 1905, t. 33, p. 35.

Transformation du carbinol en son isomère. Préparation de la cétone éthylénique α.β (4) $\frac{CH^3\text{-}C^6H^4}{C^6H^5}>C{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$.

47 gr. de carbinol dissous dans 360 cc. d'alcool éthylique à 96° contenant 40 cc. d'acide sulfurique pure à 66° B^{é} sont chauffés à reflux pendant une heure. Par refroidissement il se forme une bouillie de cristaux jaunes que l'on essore et que l'on lave successivement avec une solution aqueuse de bicarbonate de soude, puis à l'eau et à l'alcool. On obtient ainsi 36 gr. de produit jaune fondant au bain d'acide de 63° à 110°. Les liqueurs mères neutralisées par le bicarbonate de soude fournissent encore $3^{gr},3$ de produit.

La cétone ainsi obtenue contient les deux isomères stéréochimiques prévus, qui se révèlent tout d'abord à l'examen microscopique. L'isomère A apparaît sous forme de losanges et parfois de gros cristaux rhomboédriques, alors que l'isomère B se présente sous forme de fines aiguilles très allongées et qui sont souvent groupées en houppe.

Séparation des deux isomères stéréochimiques.

1° *Isomère* A. — La cétone brute est mise en solution concentrée à chaud dans l'alcool éthylique et on laisse cristalliser lentement à la glacière pendant 48 heures. On trouve l'isomère A sous forme de cristaux massifs à côté de l'isomère B en fines aiguilles, le liquide est décanté et le résidu cristallin est lavé avec de l'alcool tiède qui dissout les aiguilles. L'alcool de lavage est réuni à la solution décantée et le tout concentré s'il y a lieu puis porté à nouveau à la glacière. Après cristallisation, on recommence la même série d'opérations que précédemment, et ainsi de suite, jusqu'à appauvrissement de la solution en isomère A. Celui-ci, purifié par cristallisation dans l'alcool, fond à 109°,5-110°,5 au bain d'acide.

C'est un corps jaune clair, très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool à froid (environ 1 partie dans 75 parties), très soluble à chaud, peu soluble dans la ligroïne.

Analyse élémentaire. — I. Subst., $0^{gr},2987$; CO^2, $0^{gr},9758$; H^2O, $0^{gr},1662$. — Trouvé : C 0/0, 89,09 ; H 0/0, 6,22. — II. Subst., $0^{gr},3476$; CO^2, $1^{gr},1299$; H^2O, $0^{gr},1924$. — Trouvé : CO 0/0, 88,65 ; H 0/0, 6,19. — Calculé pour $C^{22}H^{16}O$: C0/0, 88,54 ; H 0/0, 6,085.

2° *Isomère* B. — On a pu facilement extraire l'isomère B bien pur des résidus des opérations ci-dessus en employant la technique indiquée par Ch. Dufraisse (5). C'est un produit jaune citron cristallisant en aiguilles et fondant à 85-86° au bain d'acide. Il s'altère spontanément : après quelques jours la fusion est complète à 77° (80° au bloc Maquenne) mais le liquide reste trouble et ne devient

(5) *Ann. chim.* (9), 1922, t. 17, p. 148.

limpide qu'à 88°. A l'examen microscopique on n'observe pas de modification appréciable de l'aspect (6).

Analyse élémentaire.— I. Subst., 0gr,3278; CO^2, 1gr,063; H^2O, 0gr,1854. — Trouvé : C 0/0, 88,44, H 0/0, 6,33. — II. Subst., 0gr,2809; CO^2, 0gr,9101; H^2O, 0gr,1583. — Trouvé : C 0/0, 88,36; H 0/0, 66,30. — Calculé pour $C^{22}H^{18}O$: C 0/0, 88,54; H 0/0, 6,085.

Transmutation : 1° *Isomère* B *en isomère* A.

I. *Par la lumière solaire.* — Il suffit de mettre l'isomère B en suspension dans l'alcool et d'exposer à la lumière solaire pendant un temps plus ou moins long suivant la saison pour voir les fines aiguilles disparaître peu à peu, tandis qu'il se dépose de gros cristaux qui, après essorage, lavage à l'alcool et séchage, fondent à 108°,5-110° : le point de fusion du mélange de ces cristaux avec le corps A obtenu précédemment est à 108-109°.

II. *Par l'acide chlorhydrique à chaud.* — On a fait bouillir pendant une heure une solution alcoolique d'isomère B additionnée de quelques gouttes d'une solution concentrée et pure d'HCl. Par refroidissement l'isomère A cristallise.

Dans l'un et l'autre cas la transformation est presque totale, la quantité de l'isomère B subsistant est très faible.

L'acide acétique, même après une ébullition prolongée, ne produit pas l'isomérisation.

2° *Isomère* A *en isomère* B.

La transformation inverse de la précédente a pu être réalisée en chauffant, en tube scellé à 120-130° pendant 10 minutes. le corps A avec une parcelle d'iode. Il se forme une masse brune, qu'on dissout dans l'éther, la solution éthérée est lavée à l'hyposulfite de soude pour éliminer l'iode, puis à l'eau, et enfin on chasse l'éther par distillation. Le résidu jaune après séparation de l'isomère A non transformé donne des aiguilles fondant à 70-72° au bain d'acide. Le point de fusion du mélange de ces aiguilles avec l'isomère B obtenu précédemment est à 70-75°.

Alors que le passage de l'isomère B à l'isomère A est presque total, le passage inverse de l'isomère A à l'isomère B ne paraît pas dépasser 10 0/0 de l'isomère A mis en jeu.

(6) La *p*-méthylbenzal-désoxybenzoïne $CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}\text{-}CO\text{-}C^6H^5$ décrite par A. Klages et F. Tetzner, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, 4. p. 3965, qui est l'isomère de position de la β-*p*-tolylbenzalacétophénone $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5}{CH^3\text{-}C^6H^4}{>}C{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$ a été isolée aussi sous 2 formes isomériques tout à fait différentes de celles décrites ci-dessus.

Préparation de la p-tolylphényl-α-bromopropiophénone :

$$\left.\begin{array}{r}(4)\ CH^3\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5\end{array}\right\rangle CH\text{-}CHBr\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

On prépare du bromure de *p*-tolylmagnésium (6ᵍ,7 Mg + 48ᵍʳ,5 *p*-bromotoluène), dans lequel on introduit goutte à goutte en refroidissant 40 gr. de bromobenzalacétophénone en solution dans 50 cc. d'éther anhydre. Dès que l'addition est terminée on traite le produit de la réaction par les procédés habituels, et l'on obtient 48 gr. de *p*-tolylphényl-α-bromopropiophénone (rendement 91 0/0) que l'on purifie au mélange alcool-éther : aiguilles blanches, fus. instantanée 134-135°, très peu solubles dans l'alcool et la ligroïne, même à chaud, très solubles dans l'éther et l'acétone.

Dosage du brome. I. Subst., 0ᵍʳ7753; AgBr, 0ᵍʳ,3811. — Trouvé : Br 0/0, 20,91. — II, Subst., 0ᵍʳ,6905 ; AgBr, 0ᵍʳ,3416. — Trouvé : Br 0/0, 21,05. — Calculé pour $C^{22}H^{19}OBr$: Br 0/0, 21,08.

Enlèvement d'HBr.

Préparation de la cétone éthylénique α.β :

$$\left.\begin{array}{r}(4)\ CH^3\text{-}C^6H^4 \\ C^6H^5\end{array}\right\rangle C{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

8 gr. de $(4)\ \left.\begin{array}{r}CH^3C^6H^4 \\ C^6H^5\end{array}\right\rangle CH\text{-}CHBr\text{-}CO\text{-}C^6H^5$ additionnés de 10 gr. de quinoléine sont chauffés pendant 1/4 d'heure au bain d'huile à 185-190°. Après refroidissement, on verse dans l'eau l'huile noire obtenue, on acidule par l'acide sulfurique dilué, on épuise à l'éther, sèche la solution éthérée sur $CaCl^2$, et finalement on chasse l'éther par distillation. On obtient 6 gr. de produit jaune brun (théorie 6ᵍʳ,3). Au microscope on observe deux sortes de cristaux, correspondant aux deux isomères A et B que l'on sépare d'après la méthode indiquée ci-dessus.

Isomère A. — Les cristaux massifs fondent à 109-110° et le point de fusion du mélange avec le corps A est de 109-110° : il y a donc bien identité entre les deux corps.

Isomère B. — Les cristaux en aiguilles fondent à 85-86° au bloc Maquenne et à 84-86° au bain d'acide. Le mélange de ce produit avec l'isomère B obtenu par la première méthode fond à 79-87°. Trois jours après, la fusion se produit à 80-88° et celle du mélange dans l'intervalle 77-88°, c'est-à-dire le même que celui obtenu avec l'isomère B provenant de la première méthode. Ici encore l'identité entre les deux corps ne peut faire de doute.

Action de quelques autres réactifs pour l'enlèvement de l'acide bromhydrique.

1° *Pyridine.* — La paratolylphényl-α-bromopropiophénone, chauffée 3 heures à 130-140° avec de la pyridine, a perdu 37 0/0 de son

brome, et dans la liqueur on retrouve les deux isomères A et B. Cependant la pyridine a paru donner de moins bons rendements que la quinoléine ;

2° *La potasse alcoolique à l'ébullition* pendant 10 minutes enlève la totalité du brome mais on ne trouve pas trace de la cétone éthylénique ;

3° *La potasse alcoolique à température ordinaire* enlève 83 0/0 du brome après 24 heures de contact. Là aussi on n'obtient pas trace de la cétone éthylénique ;

4° *L'éthylate de sodium* à l'ébullition ou à la température ordinaire agit sensiblement de la même manière que la potasse alcoolique ;

5° *L'acétate de potasse* en solution alcoolique ne permet pas, lui non plus, d'obtenir la cétone éthylénique.

J'exprime ma respectueuse gratitude à MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse pour la bienveillance avec laquelle ils m'ont conseillé au cours de ce travail.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.)

N° 31. — Synthèses à partir de l'isopropylphénylcétone; par M. Joseph BLONDEAU.

(6.1.1928.)

MM. Haller et Bauer (1) ont donné une méthode générale de préparation des cétones de la forme $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(RR'R'')$.

M. Haller et ses élèves (2) ont également étudié l'action de l'amidure de sodium sur les cétones ainsi obtenues. Elles fixent une molécule de NH^2Na et le complexe ainsi formé est coupé par action de l'eau avec formation d'amides et de carbures :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C(RR'R'') + NaNH^2 = C^6H^5\text{-}\underset{NH^2}{\overset{ONa}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\text{-}C(RR'R'')$$

$$C^6H^5\text{-}\underset{NH^2}{\overset{ONa}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\text{-}C(RR'R') + H^2O \begin{cases} \nearrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}NH^2 + HC(RR'R'') + NaOH \quad (1) \\ \searrow NH^2\text{-}CO\text{-}C(RR'R'') + C^6H^6 + NaOH \quad (2) \end{cases}$$

Les deux réactions se font en proportions très variables suivant les radicaux en présence. C'est pourquoi nous nous sommes proposé de les étudier. Nous avons également eu l'intention de préparer différents dérivés des amides grasses obtenues suivant le

(1) Haller et Bauer, *C. R.*, t. 148, p. 70.
(2) Haller et Bauer, *C. R.*, t. 153, p. 21. — Dumesnil, *Ann. Chem.* (9), t. 8, p. 70.

schéma (2). Malheureusement les circonstances ne nous ont pas permis de poursuivre ce travail et nous nous contenterons de décrire les quelques résultats obtenus.

Phényl-1-diméthyl-2.2-hexanone-1. $C^6H^5-CO-C(CH^3)_2-C^4H^9$

On a préparé cette cétone en introduisant, dans un ballon contenant une molécule d'amidure de sodium finement pulvérisé, environ quatre molécules de benzène sec et une molécule d'isopropylphénylcétone. Le mélange a été maintenu en ébullition pendant 4 h. Au liquide bouillant on a ensuite ajouté, par petites quantités, une molécule d'iodure de butyle et l'on a maintenu pendant 6 heures à la température de l'ébullition. Le mélange a été repris par l'eau et séché sur du sulfate de soude; le benzène a été chassé et le résidu distillé sous pression réduite.

La phényl-1-diméthyl-2.2-hexanone-1, ainsi obtenue avec un rendement de 81 0/0 par rapport à la théorie, est un liquide incolore bouillant à 160° sous 33 mm. et à 268° à la pression ordinaire.

Analyse. — Subst., 0gr,1526; CO^2, 0gr,4597; H^2O, 0gr,1376. — Trouvé: C 0/0, 82,2; H 0/0, 10,1. — Calculé pour $C^{14}H^{20}O$: C 0/0, 82,4; H 0/0, 9,8.

Diméthyl-2.2-hexanamide-1. $C^4H^9-C(CH^3)_2-CONH^2$

Cette amide a été obtenue en maintenant pendant 11 h. à l'ébullition, en présence de 2 molécules d'amidure de sodium, une molécule de phényl-1-diméthyl-2.2-hexaxone-1 dissoute dans 3 volumes de toluène. Le produit de la réaction a été décomposé par l'eau ajoutée goutte à goutte, lavé à l'eau et séché sur du sulfate de soude.

Après distillation de la majeure partie du toluène on a obtenu par refroidissement, avec un rendement de 72 0/0, la diméthyl-2.2-hexanamide sous forme de paillettes fondant à 92°. Il ne s'est pas formé de benzamide en quantité appréciable, la réaction s'est donc effectuée suivant le schéma (2).

Analyse. — Subst., 0gr,1849; CO^2, 0gr,4522; H^2O, 0gr,1981. — Trouvé: C 0/0, 66,7; H 0/0, 12,0. — Calculé pour $C^8H^{17}ON$: C 0/0, 67,1 ; H 0/0, 11,9.

Réduction de la diméthyl-2.2-hexanamide-1.

Cette réduction a été effectuée par le sodium et l'alcool absolu, suivant la méthode de Bouveault et Blanc. On a ainsi obtenu avec un rendement de 31 0/0 le diméthyl-2.2-hexanol-1, accompagné de 15 0/0 de diméthyl-2.2-hexanamine.

Diméthyl-2.2-hexanol-1. $C^4H^9\text{-}C(CH^3)_2\text{-}CH^2OH$

C'est un liquide bouillant à 95° sous 29 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1178 ; CO^2, 0,3185; H^2O, 0gr,1456. — Trouvé : C 0/0, 73,7; H 0/0, 13,8. — Calculé pour $C^8H^{18}O$: C 0/0, 73,8; H 0/0, 13,8.

Cet alcool donne un *acétate* liquide et une *phényluréthane* formant de fines aiguilles fondant à 52°.

Analyse de l'acétate. — Subst., 0gr,1297 ; CO^2, 0gr,3301 ; H^2O, 0,1357. — Trouvé : C 0/0, 69,4, H 0/0, 11,7. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O^2$: C 0/0, 69,7; H 0/0, 11,6.

Analyse de la phényluréthane. — Subst., 0gr,1528; CO^2, 0,4031; H^2O, 0gr,1247. — Trouvé : C 0/0, 72,0; H 0/0, 9,1. — Calculé pour $C^{15}H^{23}O^2N$: C 0/0, 72,2 ; H 0/0, 9,2.

Diméthyl-2.2-hexanamine-1.

Cette amine bout à 63-65° sous 24 mm. elle a donné un *chloroplatinate.*

Analyse du chloroplatinate. — Subst., 0gr,3242 ; Pt, 0gr,0939. — Trouvé : Pt 0/0, 28,9. — Calculé pour $PtCl^6C^{16}H^{40}N^2$: Pt 0/0, 29,2.

Diméthyl-2.2-décanamide-1. $C^8H^{17}\text{-}C(CH^3)_2\text{-}COHN^2$

Cette amide a été préparée avec un rendement de 50 0/0 de la même façon que la précédente à partir de la phényl-1-diméthyl-2.2-décanone-1, déjà connue (3). Ici comme précédemment la réaction s'est produite suivant le schéma (2).

La diméthyl-2.2-décauamide-1 bout à 205° sous 16 mm. et cristallise en paillettes blanches fondant à 92°.

Analyse. — Subst., 0gr,1835; CO^2, 0gr,4867 ; H^2O, 0gr,2105. — Trouvé : C 0/0, 72,3; H 0/0, 12,8. — Calculé pour $C^{12}N^{25}ON$: C 0/0, 72,3; H 0/0, 12,6.

Réduction de la diméthyl-2.2-décanamide.

Cette réduction a été effectuée de la même manière que la précédente. Elle a donné le *diméthyl-2.2-décanol-1* avec un rendement de 30 0/0. Cet alcool était accompagné d'une très petite quantité de l'amine correspondante.

Une saponification partielle de l'amide a fourni une très faible quantité d'acide fondant à 118°.

(3) Mlle Apolit, *Ann. Chim*, 27-2-24, p. 83.

Diméthyl-2.2-décanol-1. $C^8H^{17}-\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH^2OH$

Cet alcool est un liquide bouillant à 134° sous 19 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1616; CO^2, 0gr,4559; H^2O, 0,2025. — Trouvé: C 0/0, 77,0; H 0/0, 14,0. — Calculé pour $C^{12}H^{26}O$: C 0/0, 77,4; H 0/0, 13,9.
Analyse de la phényluréthane. — Subst., 0gr,1951; CO^2, 0gr,5326; H^2O, 0gr,1760. — Trouvé : C 0/0, 74,4; H 0/0, 10,1. — Calculé pour $C^{19}H^{31}O^2N$: C 0/0, 74,7; H 0/0, 9,8.

(Travail effectué au Laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 32. — Sur le iodo-2-fluorène; par M. A. KORCZYNSKI.

(13.2.1928.)

Dans le *Bulletin* de la Société Chimique de France de décembre 1927 M. Chanussot revendique la priorité de la préparation du iodo-2-fluorène vis-à-vis de moi et de mes collaborateurs. Je n'attribue pas à la préparation du iodo-2-fluorène une importance plus grande qu'à celle de n'importe quelle autre combinaison organique, mais je me permettrai pourtant d'attirer l'attention sur le fait que nous avons décrit (1) la préparation de cette combinaison au moyen d'une autre méthode que celle employée par M. Chanussot, ce qui fait tomber sa revendication.

A cette occasion je me permettrai encore de souligner — en réponse aux objections de M. Chanussot et de M. Courtot (2) — que le texte polonais de notre publication (3), qui rend le plus exactement compte de nos observations relatives à la réaction de Sandmeyer chez le diazo-2-fluorène est ainsi conçu ; « Nous n'avons pas réussi à obtenir *facilement* non seulement le chlorofluorène, le bromofluorène mais aussi l'iodofluorène ». La façon de préparer l'iodo-2-fluorène à l'aide de la réaction de Sandmeyer est décrite dans la dissertation de Mlle Karlowska en 1925, elle n'a pas été publiée dans nos notes susmentionnées parce que nous avions trouvé un moyen plus commode d'obtenir cette combinaison avec un rendement *parfait*, ce qui était décisif pour nous, vu le but de notre travail, indiqué expressément dans notre publication. Par cette constatation nous n'avons pas l'intention de contester à qui que ce soit le mérite d'avoir précisé les conditions les plus commodes pour la préparation de cette combinaison à l'aide d'autres méthodes.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p. 65.
(2) *C. R.*, 1927, t. 184, p. 607.
(3) *Roczniki Chemji*, 1927, t. 7, p. 124.

N° 33. — Contribution à l'étude des huiles chaulmoogriques. Recherches sur l'huile de Gorli (1); par **MM. Emile ANDRÉ** et **Daniel JOUATTE.**

(14.1.1928.)

L'observation empirique a depuis longtemps amené les peuplades de presque toutes les régions tropicales du globe, à utiliser comme moyen curatif des maladies de la peau, et plus particulièrement du terrible fléau qu'est la lèpre, les huiles retirées de différentes graines. Aux Indes on connait depuis longtemps les vertus de l'huile de chaulmoogra retirée des graines du Taraktogenos Kürzii, King; en Indo-Chine et en Malaisie on utilise de la même manière les huiles préparées avec les graines de divers Hydnocarpus et connues sous les noms de Kanti, de Krabao ou Lubrako, Maroty, Kavatel, Dudu, etc., en Amérique du Sud, et plus spécialement dans le bassin de l'Amazone, les indigènes tirent efficacement parti des huiles fournies par les graines de plusieurs arbres appartenant aux genres Carpotroche, Lindackeria et Mayna; en Afrique occidentale enfin, les nègres font avec les graines broyées de l'Oncoba echinata Oliver, ou Gorli, des préparations qu'ils utilisent en applications locales et dont l'effet curatif est incontestable.

Ce n'est que peu à peu que les botanistes sont parvenus à identifier les arbres ou arbustes qui fournissent ces précieuses drogues; ils ont constaté, non sans surprise, que malgré leur origine géographique très différente, toutes les graines qui fournissent des huiles anti-lèpreuses, proviennent d'une même petite famille, celle des Flacourtiacées.

De leur côté les chimistes ont reconnu que les huiles antilèpreuses possèdent en commun un grand nombre de caractères dont le plus important est de dévier fortement à droite le plan de la lumière polarisée; elles doivent cette propriété à la présence dans le mélange de glycérides qui les composent, d'acides particuliers, appartenant au groupe du cyclopentène, dont deux représentants ont été isolés : l'acide chaulmoogrique :

$$\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH^2{-}CH^2 \end{matrix} \Big\rangle CH{-}(CH^2)^{12}{-}CO^2H$$

et l'acide hydnocarpique : $$\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ CH^2{-}CH^2 \end{matrix} \Big\rangle CH{-}(CH^2)^{10}{-}CO^2H$$

Ils furent découverts en 1904 et 1905 par Power et Gornall (2) et par Power et Barrowcliff (3).

(1) Daniel JOUATTE. Thèse de doctorat de l'Université de Paris (Pharmacie), juillet 1927.

(2) F. B. POWER et P. H. GORNALL. The constituents of chaulmoogric seeds, *Journ. of chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 838-851.

(3) F. B. POWER et M. BARROWCLIFF. The constituents of the seeds of Hydnocarpus Wightiana and of Hydnocarpus anthelmintica. Isolation of a homologue of chaulmoogric acid, *Journ. chem. Soc.*, 1905, t. **87**, p. 884-896.

Toutes les huiles de graines de Flacourtiacées ne contiennent pas d'acides de ce groupe, mais c'est un fait digne de remarque que ceux-ci n'ont jamais été trouvés dans des graines provenant de plantes d'une autre famille. On ne connaît que bien peu d'exemples d'un caractère chimique aussi net appartenant exclusivement à un groupe botanique étroitement limité.

La famille des Flacourtiacées se subdivise en deux tribus : celle des Hydnocarpées et celle des Oncobées. Tandis que les représentants de la première appartiennent à la flore de l'Asie et de l'Océanie, ceux de la seconde croissent en Amérique du Sud et en Afrique. Les genres Taraktogenos, Hydnocarpus et Asteriastigma appartiennent à la tribu des Hydnocarpées, les genres Oncoba. Carpotroche, Lindackeria et Mayna appartiennent à celle des Oncobées. Il existe d'autres genres dans chacune de ces deux tribus mais ils ne fournissent pas d'huiles anti-lèpreuses. Jusqu'ici, le genre Oncoba a seul été rencontré dans la flore africaine et une seule espèce, l'Oncoba echinata, Oliver, fournit une huile riche en acide chaulmoogrique. On la rencontre dans les forêts de la Guinée. de la côte d'Ivoire, de la Sierra-Léone et de la Nigéria.

Grâce à l'obligeance de M. le professeur Perrot, nous avons pu avoir à notre disposition des échantillons, parfois copieux, parfois peu abondants, de graines de Flacourtiacées anti-lèpreuses. Dans une Note préliminaire (4), l'un de nous a consigné les principaux caractères physiques et chimiques d'un certain nombre d'huiles extraites de ces graines. Elles méritent toutes d'être étudiées d'une manière approfondie. C'est par l'huile de la graine de Gorli que nous avons commencé parce qu'elle nous a paru la plus digne d'attirer notre attention. Elle est en effet la seule graine anti-lèpreuse de la flore africaine et la lèpre fait d'importants ravages parmi les populations de l'Afrique Occidentale et de l'Afrique Equatoriale françaises. D'autre part on ne peut recevoir des régions où l'on rencontre la graine de Gorli aucun mélange de graines chaulmoogriques provenant d'espèces voisines. Cet heureux concours de circonstances garantit une pureté d'origine sur laquelle il est plus difficile de compter lorsqu'on aborde l'étude des huiles de graines de nombreux Hyduocarpus d'Asie et d'Océanie. par exemple; l'expérience nous a montré en effet qu'entre des graines arrivées à peu d'intervalle de l'Inde ou de l'Indo-Chine sous une même désignation, il existe parfois des différences marquées. Enfin, d'après deux auteurs anglais (6), l'huile de Gorli était donnée comme contenant 87,5 0/0 de son poids d'acide chaulmoogrique exempt d'acide hydnocarpique, ce serait donc une matière première de choix pour extraire l'acide chaulmoogrique.

La graine de Gorli. — L'Oncoba echinata (5), Oliver, appelé Gorli ou Katoupo est un arbuste de 4 à 6 mètres de hauteur dont les fruits ressemblent assez à nos châtaignes; leur enveloppe épineuse

(4) E. André, Contribution à l'étude des huiles du groupe chaulmoogrique, *C. R.*, 1925, t. 181, p. 1089.
(5) D'après Oliver, Flora of tropical Africa. Londres, 1868, t. 1, p. 118.

éclate à maturité et met à nu des graines un peu plus grosses qu'un grain de blé possédant un tégument coriace d'aspect chagriné. Leur poids moyen est de 0gr,05; ce sont les plus petites des graines chaulmoogriques connues. Dans le fruit, elles sont noyées au milieu d'une pulpe épaisse et sucrée dont il est difficile de les séparer entièrement si la maturité n'est pas complète. L'amande est constituée par nn albumen blanc huileux au milieu duquel sont logés deux cotylédons foliacés. D'abord douces et agréables au goût les graines de Gorli laissent ensuite une saveur âcre; leur rendement en huile est variable. Certains échantillons nous ont donné, par épuisement à l'éther dans l'appareil de Soxhlet, 52 0/0 d'huile, d'autres ont fourni 39 0/0 seulement; nous croyons cet écart imputable à une différence de maturité.

L'huile de Gorli. — Essai de séparation des glycérides qu'elle contient. — Sous notre climat l'huile retirée des graines de Gorli est solide. Ses principales propriétés sont indiquées dans le tableau suivant:

Point de fusion................	40-42°
Densité à 32° (surfusion).......	0,9286
Indice de réfraction n_D^{31}.........	1,4740
Pouvoir rotatoire..............	+ 56°-10′
Indice de saponification........	184,5
Indice d'iode (Hanus)..........	98

Nous avons commencé son étude en nous efforçant, avant tout, de séparer ses divers constituants sans faire intervenir aucune opération susceptible d'altérer leur nature. Si, comme l'avaient affirmé Goulding et Ackers en 1913 (6), les acides gras mélangés contenaient bien 87 0/0 d'acide chaulmoogrique, il devait être facile d'extraire de l'huile de Gorli la trichaulmoogrine, par simple cristallisation. Disons de suite que les résultats obtenus n'ont pas répondu à notre attente.

En employant alternativement l'acétone et l'éther de pétrole, nous avons fait cristalliser un grand nombre de fois les glycérides solides de l'huile de Gorli, grossièrement séparés dans une première opération. Après des manipulations longues et laborieuses, nous avons obtenu une substance de toucher résineux, cristallisée en masses mamelonnées qui fondaient nettement à 51°. Après 18 ou 20 cristallisations son point de fusion, son pouvoir rotatoire, son indice d'iode restaient sensiblement constants; nous avons dû néanmoins reconnaître que nous n'avions pas affaire à une espèce chimique pure. Cette substance possédait les caractères physiques et chimiques suivants :

Point de fusion................	51° (net)
Indice de saponification........	194
Indice d'iode..................	72,5
Pouvoir rotatoire..............	+ 49°-20′

(6) E, Goulding et N. C. Ackers. *Proceed. of Chem. Soc.*, 1913, t. 29, p. 197.

L'indice d'iode théorique de la trichaulmoogrine serait de 86,8 et l'indice de saponification de 191,3.

Le refroidissement énergique des eaux-mères de ce produit nous a permis de retirer un mélange de glycérides possédant une consistance pâteuse. Enfin, en chassant le dissolvant par distillation nous avons obtenu une huile fluide, assez mobile, colorée en jaune et possédant une odeur vireuse prononcée. Nous en avons déterminé les principaux caractères physiques et chimiques :

Densité à 16°	0,9482
Indice de réfraction	1,4828
Pouvoir rotatoire	+ 46°-25′
Indice d'iode	108
Indice de saponification	194

Ce mélange de glycérides liquides doués d'un pouvoir rotatoire élevé nous est apparu comme la partie la plus intéressante de l'huile de Gorli. Nous verrons plus loin que son étude nous a permis d'isoler un acide nouveau appartenant au même groupe que les acides chaulmoogrique et hydnocarpique mais plus fortement non saturé que ses deux congénères.

Les acides gras de l'huile de Gorli. — L'emploi des dissolvants nous avait permis de séparer l'huile de Gorli en trois parties, comprenant : glycérides cristallisés, 40 0/0, glycérides pâteux, 40 0/0, glycérides liquides possédant un pouvoir rotatoire élevé, 20 0/0. En continuant la série des cristallisations sur la partie intermédiaire, dite glycérides pâteux, nous serions sans doute parvenus à en diminuer l'importance. Nous avons estimé que la méthode employée, qui est longue et laborieuse, nous avait fourni à peu près tous les renseignements que nous pouvions en attendre et nous avons continué l'étude de chaque groupe de composés en le saponifiant par une solution alcoolique de soude. Nous avons ensuite déplacé les acides gras de leurs savons par un acide minéral et nous avons appliqué aux mélanges obtenus les méthodes analytiques usuelles. Nous avons utilisé :

1° La cristallisation fractionnée (généralement dans l'alcool);

2° La distillation fractionnée sous pression réduite des éthers éthyliques ;

3° La précipitation fractionnée des solutions alcooliques des acides par l'acétate de magnésie ou l'acétate de baryte (méthode de Heintz).

Nous n'entrerons pas dans le détail des opérations effectuées, nous donnerons seulement quelques exemples dans la partie expérimentale de ce mémoire (voir page 356).

En combinant les méthodes que nous venons d'indiquer, nous avons pu déterminer assez approximativement la composition des acides de chaque groupe de glycérides de l'huile de Gorli. Les glycérides cristallisables contiennent 85 0/0 d'acide chaulmoogrique et 15 0/0 d'acide palmitique, les glycérides pâteux contiennent 80 0/0 d'acide chaulmoogrique, le reste étant constitué en quantités à peu

près égales d'acide palmitique et d'un acide liquide nouveau possédant le pouvoir rotatoire, que nous appelons acide gorlique; les glycérides liquides contiennent 70 0/0 d'acide chaulmoogrique, 10 0/0 d'acide palmitique et 20 0/0 d'acide gorlique.

Acide chaulmoogrique. — L'huile de Gorli en contient à peu près 80 0/0 nous l'en avons extrait très pur avec des rendements tout à fait satisfaisants. Dean et Wrenshall (7) avaient étudié en 1920 la préparation des acides chaulmoogrique et hydnocarpique purs à partir de la graine de Taraktogenos Kürzii, King, et étaient arrivés à cette conclusion que l'on peut, par une suite d'opérations très laborieuses (distillations fractionnées des éthers éthyliques, cristallisations répétées des acides des diverses fractions) retirer de 1 kilog. de matière première, 100 gr. d'acide chaulmoogrique et 50 gr. d'acide hydnocarpique purs. L'huile de Gorli ne contient pas d'acide hydnocarpique et peut fournir l'acide chaulmoogrique avec nn rendement 5 à 6 fois supérieur. On trouvera dans la partie expérimentale l'exposé de la méthode de préparation qui nous a fourni les résultats les meilleurs (voir page 354).

En possession d'une quantité importante d'acide chaulmoogrique pur nous avons tenu à préparer la trichaulmoogrine par voie synthétique puisque nous n'avions pas pu réussir à l'extraire directement de l'huile de Gorli. L'acide chaulmoogrique est connu depuis plus de vingt ans, cependant la trichaulmoogrine n'avait encore jamais été décrite. Sa préparation n'a présenté aucune difficulté. Nous avons appliqué, point pour point, la méthode générale indiquée par le chimiste hollandais Scheij en 1899 (8). Elle consiste à éthérifier la glycérine pure par un léger excès d'acide gras, en opérant aux environs de 100°, sous une pression de 20 à 25 mm. de mercure.

Après plusieurs cristallisations dans l'acétone la trichaulmoogrine se présente sous la forme de cristaux blancs inodores, possédant les caractères physiques et chimiques suivants :

Point de fusion	45°
Indice de rélraction à n_D^{36}	1,4764
Densité D_0^{46}	0,9437
Pouvoir rotatoire	+ 54°-50′
Indice de saponification	190,6
Indice d'iode	87,3

Il convient d'insister sur l'abaissement remarquable du point de fusion de la trichaulmoogrine (45°) par rapport à celui de l'acide chaulmoogrique (68°). En général les glycérides des acides gras solides de la série linéaire fondent à une température un peu supérieure à celle de l'acide dont ils dérivent :

(7) Dean et Wrenshall. Fractionation of chaulmoogra oil, *Journ, of amer. chem. Soc.*, 1920 (2), t. 42, p 2626-2645.

(8) Scheij (L. C.). *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1899, t. 18, p. 160 à 220.

Acides	P.F	Glycérides	P.F.
Laurique	43°6	Trilaurine	46°4
Myristique	35,8	Trimyristine	36,5
Palmitique	62,6	Tripalmitine	65,1
Stéarique	69,3	Tristéarine	72,2
Chaulmoogrique	68,0	Trichaulmoogrine	45,0

Acide palmitique. — La présence de cet acide dans l'huile de Gorli avait échappé à Goulding et Ackers (9), nous l'avons cependant retrouvé dans chacun des trois groupes de glycérides que nous avions séparés au début de ce travail. Sa présence nous a été révélée chaque fois par l'examen des produits de tête provenant de la distillation fractionnée des éthers éthyliques; leur pouvoir rotatoire était notablement inférieur à celui des fractions suivantes, leur indice d'iode était plus faible et leur indice de saponification plus élevé. En redistillant plusieurs fois ces fractions de tête nous avons pu isoler une certaine quantité d'un éther-sel ne possédant plus qu'un faible pouvoir rotatoire. Nous en avons extrait l'acide gras par saponification; celui-ci recristallisé plusieurs fois dans l'alcool a fourni finalement un produit fondant nettement à 62°,5; mélangé avec de l'acide palmitique pur il n'en a pas modifié le point de fusion; pour reconnaître qu'il n'est accompagné d'aucun composé homologue, nous l'avons dissous dans l'alcool et soumis à des précipitations fractionnées par additions successives d'une solution alcoolique d'acétate de magnésie. Les diverses fractions fondaient toujours à 62°,5; nous pouvons donc conclure que nous avions bien affaire à l'acide palmitique et à lui seul.

Acide gorlique. — Nous avons retiré des glycérides liquides de l'huile de Gorli un acide nouveau, liquide à la température ordinaire et dont les propriétés physiques et chimiques nous ont amenés à conclure qu'il n'appartient pas à la série linéaire mais qu'il est un composé cyclique de la même famille que les acides chaulmoogrique et hydnocarpique. Son indice d'iode élevé indique qu'il possède une liaison éthylénique de plus que ces deux acides; son poids moléculaire déterminé par son indice de saturation conduit à lui attribuer la formule $C^{18}H^{32}O^{2}$; bien que nous n'ayons pu l'obtenir à l'état rigoureusement pur nous l'avons nettement caractérisé et lui avons donné le nom d'acide gorlique.

Le produit le plus voisin de l'état de pureté que nous avons eu possédait un indice d'iode de 170, alors que la valeur théorique serait de 181; il nous a été impossible d'atteindre ce chiffre soit parce que le produit obtenu contenait encore un peu d'acide chaulmoogrique, soit aussi parce que la capacité d'addition de ses liaisons éthyléniques ne permet pas de fixer sur lui la quantité théorique d'halogène. Ces deux explications ne s'excluent d'ailleurs pas l'une l'autre. Nous n'invoquons pas la seconde uniquement pour les besoins de notre cause; nous avons reconnu en effet que pour obtenir la valeur maxima de l'indice d'iode de l'acide gorlique il

(9) *Proceed. of Chem. Soc.* 1913, t. 29, p. 197.

est indispensable de faire agir un très grand excès de solution acétique de bromure d'iode (méthode de Hanus). Si l'on emploie seulement deux fois la quantité théorique d'halogène on ne parvient à mettre en évidence qu'un seul groupement éthylénique; il faut mettre en œuvre trois fois et demie à quatre fois cette quantité pour arriver à la valeur 170. Il est vraisemblable d'admettre que, même dans ces conditions, la réaction reste incomplète; ce n'est pas la première fois d'ailleurs que l'étude des composés éthyléniques a permis de mettre de semblables faits en évidence.

Nous avons préparé divers sels de l'acide gorlique, gorlates de lithium, de magnésium, de baryum et de cuivre. Les trois derniers sels n'ont pu être obtenus autrement que sous la forme d'une masse amorphe plus ou moins visqueuse, le sel de cuivre notamment a l'aspect d'une laque verte brillante et translucide; le sel de lithium est solide à la température ordinaire, il a l'aspect d'an savon mais n'a pas la forme cristalline; il fond à 163° au bloc de Maqueune en se décomposant. Chauffé au bain d'huile de vaseline il jaunit, s'altère et se ramollit vers 150°.

Nous avons essayé d'obtenir quelques dérivés organiques de l'acide gorlique dans l'espoir que certains d'entre eux seraient cristallisés : nous avons préparé l'acide gorlico-hydroxamique, le diéthylamide gorlique, l'amide gorlique. Seul, le dernier de ces composés a été obtenu nettement cristallisé, il fond à 95°, le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl nous a fourni :

N 0/0, trouvé : 4,88 ; calculé : 5,05

L'acide gorlique, comme tous les acides gras liquides, est difficile à obtenir pur, nous croyons cependant l'avoir nettement identifié comme principe immédiat nouveau, le défaut de matière première nous a empêché de pousser plus avant son étude qui sera poursuivie.

Nous tenons à signaler que nous avons eu connaissance, au cours de nos recherches, d'un travail de deux auteurs américains, Dean et Wrenshall (10) qui ont retiré en 1924 des eaux-mères de cristallisation des acides chaulmoogrique et hydnocarpique de l'huile de *chaulmoogra du commerce* un acide liquide possédant un pouvoir rotatoire de + 50° et un indice d'iode de 161; ces auteurs ne lui ont pas donné de nom. Il paraît être très voisin sinon identique avec notre acide gorlique; malheureusement, la matière première dont il a été retiré est d'origine botanique incertaine. On vend en effet dans le commerce, sous le nom d'huile de chaulmoogra, aussi bien l'huile de chaulmoogra du Taraktogenos Kürzii que les huiles retirées des graines de divers Hydnocarpus (11). Nous avons eu les plus grandes difficultés à nous reporter au mémoire de Dean et Wrenshall, qui a paru non pas dans un périodique scientifique mais sous la forme d'un fascicule imprimé par les soins du Service officiel de l'hygiène publique des Etats-Unis (10).

(10) U. S. public. Health service, *Bull.*, n° 124, p. 12-23, 1924; *Chem. Abstracts*, 1925 (2), t. 19, p. 2476.
(11) E. André, *C. R.*, 1925, t. 181, p. 1089.

Partie expérimentale.

Sans entrer dans de longs détails nous décrirons cependant quelques-unes des opérations qui nous ont amenés à établir les principaux résultats consignés dans le présent mémoire.

Préparation de l'acide chaulmoogrique pur à partir de l'huile de Gorli. — L'huile de Gorli est saponifiée au moyen d'un excès de soude en solution hydro-alcoolique. On prend par exemple :

100 gr. d'hnile;
100 gr. d'alcool à 90°;
50 gr. de lessive de soude à 36°.

que l'on chauffe une demi-heure à reflux.

Le savon obtenu est repris par l'eau, puis décomposé par un excès d'acide chlorhydrique dans une ampoule à décantation. Les acides gras libérés sont extraits par agitations répétées avec l'éther. Les solutions éthérées sont lavées à l'eau tant que les eaux de lavage sont acides; on les sèche ensuite sur le sulfate de soude anhydre. L'éther est distillé, les dernières traces de solvants sont chassées par un courant d'acide carbonique en opérant sous pression réduite. On obtient ainsi environ 95 gr. d'acides totaux qui se solidifient aussitôt retirés du bain-marie.

Pour les purifier on les dissout dans 4 parties d'alcool à 95° chaud et on laisse cristalliser. On filtre à la trompe.

La même opération répétée trois fois, fournit déjà de l'acide chaulmoogrique sensiblement pur. On peut le vérifier en prenant le point de fusion, l'indice d'iode et le pouvoir rotatoire. Toutefois, surtout avec l'huile extraite industriellement (12), les cristaux ainsi obtenus sont encore colorés. Une distillation sous pression réduite permettra d'éliminer les dernières traces d'impuretés.

On peut sans grand inconvénient distiller directement l'acide. Il passe à 235° sous une pression de 14 mm. 1/2. Nous préférons le distiller sous forme d'éther éthylique, qui passe à une température un peu moins élevée.

L'acide est chauffé pendant 5 heures au moins à l'ébullition au réfrigérant à reflux, avec poids égal d'alcool à 96° et trois centièmes de son poids d'acide sulfurique pur. Il se sépare deux couches dans le ballon, les éthers éthyliques insolubles dans l'alcool forment la couche inférieure. Celle-ci est décantée, dissoute dans l'éther et lavée à plusieurs reprises, d'abord à l'eau salée, puis à l'eau ordinaire, pour enlever les dernières traces d'acide sulfuriqne. L'éther distillé laisse comme résidu le chaulmoograte d'éthyle légèrement coloré en brun.

On le purifie par distillation sous pression réduite.

La majeure partie passe entre 218° et 220° sous une pression de

(12) Nous adressons nos remerciements à la Société des Usines De Laire, qui a bien voulu extraire pour nous l'huile de nos graines de Gorli.

13 mm. de mercure. On obtient ainsi du chaulmoograte d'éthyle pur absolument incolore. On le saponifie par la méthode habituelle et on extrait l'acide, en agitant avec de l'éther la solution de savon acidifiée. L'éther chassé, l'acide chaulmoogrique est cristallisé une dernière fois dans l'alcool. Il se sépare sous la forme de lamelles blanches très brillantes, sans aucune odeur. Nous avons obtenu ainsi une certaine quantité d'acide qui possédait les caractères suivants :

Point de fusion................	68°
Indice de saturation...........	198,6
Indice d'iode..................	90,7
Pouvoir rotatoire..............	+ 61°504

Le point de fusion et le pouvoir rotatoire sont les mêmes que ceux indiqués par Power et Barowcliff (13). L'indice de saturation théorique serait 198.9 et l'indice d'iode 90.6.

Préparation synthétique de la trichaulmoogrine. — Nous avons déjà indiqué que nous avions employé la méthode générale de préparation des glycérides décrites par Scheij (voir page 351), qui consiste à chauffer à 100° dans un vide partiel un léger excès de l'acide gras à éthérifier avec de la glycérine pure. Une entrée de gaz carbonique sec sert à la fois à brasser la masse et à entraîner l'eau provenant de l'éthérification.

Nous avons employé la glycérine pure du commerce après l'avoir rectifiée par distillation sous pression réduite. Nous avons rejeté les premières et les dernières fractions. La glycérine que nous avons employée passait à 180° sous une pression de 16 mm. L'acide chaulmoogrique était le produit pur dont nous venons de donner la préparation.

Nous avons chauffé le mélange de glycérine et d'acide chaulmoogrique pendant 8 jours à raison de 6 à 7 heures par jour. Nous nous sommes arrêtés quand nous avons vu qu'il ne se produisait plus aucune modification dans l'aspect de la masse et qu'il ne se déposait plus de gouttelettes d'eau sur les parois du ballon.

Nous avons ainsi obtenu un produit blanc crême, sans odeur. Comme nous avions employé un léger excès d'acide chaulmoogrique, le produit brut a été épuisé à plusieurs reprises par l'alcool chaud pour enlever les dernières traces d'acide libre. Après plusieurs cristallisations dans l'acétone, la trichaulmoogrine se présente sous forme de cristaux blancs, inodores, secs au toucher, fondant à 45° et restant longtemps en surfusion avant de se prendre en une masse dure, écailleuse, translucide, d'apparence vitreuse. Nous avons indiqué page 351, ses principales propriétés physiques et chimiques.

Extraction de l'acide palmitique des glycérides solides. — Les solutions alcooliques mères provenant de l'extraction de l'acide chaulmoogrique des glycérides solides, concentrées et abandonnées à leur tour à la cristallisation, donnent différents produits dont le point de fusion va en s'abaissant. Nous avons obtenu ainsi, par

(13) *Journ. Chem. Soc.*, 1905, t. 87, p. 884-896.

exemple, 1° des cristaux fondant à 56°, ayant un pouvoir rotatoire de +29° et un indice d'iode de 48.4; 2° un produit jaune fondant à 41°, ayant un pouvoir rotatoire de + 15°,40′ et un indice d'iode de 45.2. Le fait que le pouvoir rotatoire était notablement abaissé, indiquait l'existence à peu près certaine dans l'huile de Gorli d'un acide gras solide à chaîne normale. C'est par la distillation fractionnée des éthers éthyliques et par cristallisation des acides provenant des fractions à faible pouvoir rotatoire, que nous sommes parvenus à l'extraire.

Les acides provenant de la concentration des eaux-mères de l'acide chaulmoogrique ont été éthérifiés par l'alcool éthylique en présence d'acide sulfurique puis soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite dans un courant de gaz carbonique.

Première distillation :

Pression 12-13 mm. de mercure.

	Température	Poids des fractions 0/0	Pouvoir rotatoire
1........	209-215°	14 (solide à 0°)	+ 22°10′
2........	215-217	29 (solide à 0°)	+ 29°0′
3........	218-219	15 (liquide)	+ 39°0′
4........	219-221	27 (—)	+ 42°20′
5........	221-223	8 (—)	+ 45°30′
6........	223-227	4 (—)	+ 44°0′

Pour isoler l'acide gras inactif, on recommence une distillation fractionnée des deux produits de tête.

Deuxième distillation :

Pression 13 mm. de mercure.

	Température	Poids 0/0
1..................	202-209°	3
2..................	209-212	26
3..................	212-211	20
4..................	214-217	11
5..................	217-220	19
6..................	220-223	19
Résidu pyrogéné............		2

On extrait les acides gras des fractions 2, 3 et 4. On les fait cristalliser dans l'alcool et on détermine leur pouvoir rotatoire.

Acide 2.........................	+ 24°50′
Acide 3.........................	+ 38°54′
Acide 4.........................	+ 54°0′

L'acide retiré de la deuxième fraction fond à 59°, possède un indice de saturation de 209 et un indice d'iode de 31.8. On le fait

cristalliser dans l'alcool en déterminant son pouvoir rotatoire après chaque cristallisation.

	Pouvoirs rotatoires
2e cristallisation................	+ 22°
3e —	+ 13°20'
4e —	+ 8°20'
5e —	+ 3°0'
6e —	+ 0°0'

L'acide inactif obtenu fond à 62°,5 et a pour indice de saturation 216. Nous l'identifions avec l'acide palmitique qui a pour point de fusion 62°,6 et pour indice de saturation 219.

Cette dernière valeur étant un peu plus élevée que celle que nous avons obtenue, nous avons soumis notre acide palmitique à une série de précipitations fractionnées afin d'en vérifier la pureté.

On dissout 1gr,65 de l'acide dans 35 cc. d'alcool à 95° et l'on ajoute à la solution obtenue une solution alcoolique d'acétate de magnésium à 5 0/0, correspondant au 1/5 de la quantité équimoléculaire. En renouvelant cinq fois cette opération, on a obtenu cinq précipitations de sel de magnésium dont on a extrait l'acide que l'on a fait cristalliser dans un peu d'alcool. La quantité obtenue étant faible on se contente de déterminer le point de fusion. Les cinq fractions fondent toutes à 62°,5. L'acide palmitique qui les a fournies était donc complètement exempt d'acides gras homologues.

Extraction de l'acide gorlique. — C'est dans les glycérides liquides de l'huile de Gorli que se trouve la majeure partie de l'acide gorlique. Nous l'en avons extrait de la manière suivante :

Les glycérides sont saponifiés avec poids égal d'alcool à 95° et la moitié de leur poids de lessive de soude pure à 36°. La solution des savons est acidulée par l'acide chlorhydrique et les acides gras sont extraits par l'éther; leur solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur le sulfate de soude anhydre. L'éther distillé, les acides que l'on a obtenus sont de consistance molle, colorés en jaune. On les fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool à 90° afin de séparer la majeure partie des acides solides qu'ils contiennent. Les solutions mères sont concentrées le plus possible, le résidu est filtré à la trompe pour séparer les acides liquides bruts. Ceux-ci représentent environ 1/3 des acides totaux. On les éthérifie par l'alcool éthylique, en présence de l'acide sulfurique. Les éthers éthyliques versés dans de l'éther ordinaire sont lavés à l'eau salée, puis à l'eau ordinaire. L'éther évaporé, ils se présentent sous forme d'un liquide brun foncé. On les rectifie par distillation sous pression réduite dans un courant d'acide carbonique. Les produits de tête de la première distillation ont fourni de l'acide palmitique; les autres fractions encore légèrement colorées en jaune, sont réunies et distillées une deuxième fois. On prend l'indice d'iode de chaque fraction pour en déterminer la richesse en acide gorlique.

Pression : 15 mm. de mercure.

	Température	Poids 0/0	Indice d'iode
1...........	212-215°	4	108
2...........	215-218	13	117
3...........	218-220	26	128
4...........	220-222	37	140
5...........	222-225	16	149
Résidu pyrogéné.....		4	

L'indice d'iode théorique du gorlate d'éthyle étant 166, on voit que ce sont les produits de queue de la distillation qui en sont les plus riches.

Les fractions 3, 4 et 5 réunies sont distillées à nouveau :

	Température	Pression mm.	Poids 0/0	Indice d'iode
1........	212-218°	14	2	96
2........	213-218	13	14	109
3........	215-220	13	21	126
4........	219-221	13	30	138
5........	219° fixe	12	23	150
6........	219-226	12	5	154
Résidu et pertes..			5	

Les éthers, absolument limpides et incolores, possèdent une odeur aromatique faible non désagréable, mais l'indice d'iode des produits de queue ne s'étant pas sensiblement élevé, il nous a paru superflu d'entreprendre de nouvelles distillations parce que chaque opération entraîne la perte d'une quantité appréciable du produit, par pyrogénation. Nous nous sommes contentés de saponifier chaque fraction, d'en extraire les acides gras, de les refroidir énergiquement et d'en éliminer les produits solides par filtration.

Nous avons ainsi obtenu :

1° Des acides solides blancs, encore souillés d'huile et dont l'indice d'iode varie de 120 à 130. Dissous dans l'alcool ils ont laissé cristalliser un mélange d'acide palmitique et d'acide chaulmoogrique, l'acide gorlique restant dans les eaux-mères;

2° Des acides liquides à peine colorés en jaune, constitués principalement par de l'acide gorlique et dont l'indice d'iode varie de 150 à 170 suivant les fractions dont elles proviennent. L'indice théorique d'un acide $C^{18}H^{30}O^{2}$, possédant deux liaisons éthyléniques, serait de 181.

Nous avons soumis à la distillation sous pression réduite diverses fractions de cet acide dont l'indice d'iode atteignait 160. Un gain de 7 à 8 points sur oette valeur amenait parfois la perte de 20 0/0 du produit sous forme de résidu goudronneux; aussi avons-nous dû nous résoudre, pour l'instant, à déterminer les propriétés physiques et chimiques de l'acide gorlique le plus pur que nous ayons obtenu.

L'acide gorlique est un liquide incolore, jaunissant légèrement

au contact de l'air, d'odeur particulière et de saveur âcre et brûlante.

		Valeur théorique (1)
Densité à 18° C.	0,9364	
Indice de réfraction	1,4783	
Pouvoir rotatoire	+50°18′	
Indice de saturation	199,5	201
Indice d'iode (Hanus)	169,6	181,4

(1) Pour $C^{18}H^{30}O^{2}$ (avec deux liaisons éthyléniques).

Gorlate de lithium. — Nous avons préparé le gorlate de lithium en faisant bouillir au réfrigérant à reflux, pendant deux heures une solution d'acide gorlique dans l'alcool à 70° en présence d'une quantité de carbonate de lithium correspondant au double de la quantité théorique. On sépare ensuite par filtration l'excès de carbonate de lithium. La solution alcoolique est concentrée par distillation. Le sel de lithium, très soluble, ne s'est pas déposé, la solution a été abandonnée pendant plusieurs jours dans une cloche à vide en présence d'acide sulfurique. Il s'est formé une pellicule blanche, ridée, d'apparence savonneuse, non cristalline et peu à peu la masse entière s'est solidifiée.

En arrêtant l'évaporation avant que la solidification soit complète, on peut séparer une partie solide et des eaux-mères alcooliques. Nous avons extrait les acides gras de la partie solide et ceux du savon encore en solution et nous avons constaté que les indices d'iode de chacun d'eux étaient sensiblement les mêmes (168 et 169).

Le gorlate de lithium est légèrement soluble dans l'éther bouillant (2 à 3 gr. pour cent), nous avons essayé de mettre cette propriété à profit pour le purifier. La solution éthérée, concentrée et refroidie, laisse déposer un produit blanc, dur, mais dépourvu de toute apparence de cristallisation. L'indice d'iode de l'acide du sel ainsi purifié s'élevait à 170, chiffre déjà atteint.

Les essais de préparation du gorlate de baryum, du gorlate de magnésium et du gorlate de cuivre nous ont donné des résultats encore moins satisfaisants.

Amide de l'acide gorlique. — L'amide de l'acide gorlique a été préparé en faisant arriver très lentement le chlorure de l'acide gorlique dans une solution d'ammoniaque concentrée et refroidie.

Nous avons employé, pour préparer le chlorure d'acide, la méthode indiquée par H. Meyer (14) ; elle consiste à faire réagir directement le chlorure de thionyle sur l'acide. Nous avons chauffé au bain-marie pendant deux heures au réfrigérant à reflux un mélange de 20 gr. d'acide gorlique et de 60 gr. de chlorure de thionyle ; la quantité de réactif mise en œuvre correspondait à 7 fois la quantité théorique. Nous avons maintenu l'ébullition pendant deux heures. Le liquide s'est assez fortement coloré. L'excès de chlorure de thionyle a été distillé avec précaution. Le chlorure de l'acide gorlique restant se présentait sous la forme d'une huile brune. Nous l'avons

(14) H. Meyer. *D. ch. G.*, 1901, t. **22**, p. 415.

fait arriver goutte à goutte dans une solution aqueuse saturée de gaz ammoniac à la température de —15°.

L'amide se précipite immédiatement. Il est cristallisé et légèrement coloré en jaune. Après l'avoir décanté, lavé à l'eau et séché nous l'avons purifié en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'acétone. Il fond à 95°; nous y avons dosé l'azote par la méthode de Kjeldahl (voir page 000).

Résumé et conclusions.

Les glycérides solides de l'huile de Gorli, cristallisés 16 à 17 fois ne nous ont pas fourni la trichaulmoogrine pure. La présence de ce composé dans l'huile de Gorli est cependant certaine puisque l'acide chaulmoogrique représente près de 80 0/0 des acides gras totaux. Le point de fusion élevé des glycérides cristallisés obtenus par nous (51°), comparé à celui de la trichaulmoogrine de synthèse (45°) indique qu'une palmito-dichaulmoogrine doit exister dans l'huile étudiée et qu'il se forme vraisemblablement une association cristalline entre ce composé et la trichaulmoogrine.

Devant l'impossibilité d'extraire ce dernier glycéride de l'huile de Gorli nous l'avons préparé synthétiqnement et nous avons reconnu que son point de fusion est considérablement abaissé par rapport à celui de l'acide lui-même, contrairement à ce qui se produit pour les triglycérides des acides gras saturés à chaîne normale.

Nous avons caractérisé nettement la présence de l'acide palmitique dans l'huile de Gorli et nous avons reconnu qu'il en contient environ 10 0/0.

Enfin nous avons retiré de l'huile de Gorli un acide liquide nouveau fortement dextrogyre, dont la constitution est certainement très proche de celle des acides chaulmoogrique et hydnocarpique. Nous l'avons obtenu dans un état voisin de la pureté et nous lui attribuons la formule $C^{18}H^{30}O^{2}$. Sa constitution doit comporter, indépendamment du noyau pentagonal qui caractérise les acides du groupe chaulmoogrique, deux liaisons éthylèniques qui n'ont pas la même capacité d'addition. Il est vraisemblable que l'une d'elle est engagée dans la partie cyclique de la molécule et que la seconde est située dans la longue chaîne fixée au noyau. Nous poursuivons l'étude dans cet acide dont l'huile de Gorli contient de 10 à 12 0/0 de son poids.

(Paris, Hospice de la Salpêtrière,
Laboratoire du Pharmacien-chef.)

N° 34. — Contribution à l'étude du cholestérol (4e mémoire). Les différents modes d'oxydation; par M. E. MONTIGNIE.

(11.1.1928.)

Résumons brièvement en un tableau les diverses méthodes d'oxydation que l'on a mises en œuvre jusqu'à ce jour pour essayer d'élucider la constitution du cholestérol. Voir le tableau ci-joint, pages 362 et 363.

Quelles sont les constatations qui se dégagent de la lecture de ce résumé ? La première est celle-ci :

A l'exception de l'action de NO^3H concentré (7), tous les oxydants employés sont impuissants à désagréger le noyau de cholestérol en produits plus simples de composition connue permettant de les rattacher à certains groupements caractéristiques. En un mot, c'est dire que le cholestérol est une substance très stable. Cette stabilité tient à la structure particulière du noyau composé de groupements benzéniques hydrogénés.

La seconde constatation est celle-ci :

Que presque certainement aucune méthode d'oxydation ne permettra d'établir la constitution de ce complexe. Il faudra recourir à d'autres procédés pour essayer d'élucider sa constitution (structure aux rayons X, etc.). Pour affirmer cette seconde constatation, j'ai entrepris toute une série d'essais d'oxydation que je me propose de passer en revue dans ce mémoire.

Dans la première constatation nous avons dit plus haut : « A l'exception de l'action de NO^3H concentré (7) ».

Cette dernière réaction, en effet, démolit le cholestérol; mais les auteurs disent que les divers produits obtenus proviennent de la destruction de la chaîne latérale isoamylique pour les uns, octylique pour d'autres.

L'action de l'acide azotique est une action trop brutale qui ne donne aucun renseignement sur la constitution du cholestérol.

1° Nous n'avons pas été plus heureux en essayant de modifier les conditions de la réaction (3) à l'anhydride chromique acétique.

La réaction de J. Mauthner et W. Suida (5) a été faite en employant poids égaux de cholestérol et CrO^3 à la température ordinaire. Elle donne naissance à 3 composés : l'oxycholesténone, l'α-oxycholesténol, l'oxycholestène-diol.

Il était intéressant de refaire cette oxydation au CrO^3 acétique en faisant varier les doses de l'oxydant de façon à obtenir des composés nouveaux.

A la température de 70° maintenue pendant 15 minutes on obtient les résultats suivants :

0gr,100 CrO^3 pour 1 gr. de cholestérol.....	Pas d'oxydation.
0gr,200 — — —	Oxydation conduisant à l'oxycholesténone. F. 122-123°.
1 gr. — — —	Oxydation conduisant à une cétone et deux acides mal définis.
2 gr. — — —	Combustion totale en $CO^2 + H^2O$.

2° Dans un mémoire précédent (*Bull. Soc. chim.* (4), t. **90**, p. 949), j'ai montré que SO^4H^2 en présence de bichromate d'argent ne donnait que de l'oxycholesténone.

3° J'ai essayé l'action de l'acide iodique employé seul ou en présence de KOH, le ferricyanure de potassium seul ou alcalin, le

OXYDATION DU CHOLEST

1. — NO^3H fumant....... Cholestanonol $C^{27}H^{44}O^2$ (1) — PCl^5 → Chlorochole (2) ; — CrO_3 → Cholestan $C^{27}H^{44}$

2. — CuO................ Cholesténone $C^{27}H^{44}O$ (3) — MnO^4K → { $C^{25}H^{42}(COOH)^2$ Ac. de Diels (4) ; $C^{25}H^{43}O$-COOH }

3. — CrO^3 acétique....... (5) { Oxycholesténone.... $C^{27}H^{40}O^2$; α-Oxycholesténol ... $C^{27}H^{42}O^2$; Oxycholestènediol... $C^{27}H^{42}O^3$ }

4. — Acide perbenzoïque. (6) { α-Oxyde de cholestérol ; β- — — } CrO^3

5. — $MnO^4K + SO^4H^2$.... { Déhydrocholestantriol .... C ; Déhydrocholestanone-diol .... C }

6. — BrOK .... Acide de Diels (4) et les acides C²⁷

7. — NO^3H concentré..... (7) { Octane C^8H^{18} ; Acétone CH^3-CO-CH^3 ; Dinitroisopropane ; Méthylhepténone ; Méthylhexylcétone. ; Les acides suivants : { Oxyisobutyrique ; α-Méthylglutariq ; Succinique ; Méthylsuccinique } }

8. — $H^2O^2 + HCl$......... (8) Composé chloré $C^{27}H^{46}OCl$

DE SES DÉRIVES

H

→ $C^{27}H^{43}ClO^4$ → $C^{25}H^{42}O(COOH)^2$ → $C^{23}H^{38}(COOH)^4$
Acide chloré

O^3

→ $C^{26}H^{42}$-CO-$(COOH)^2$

ulfate

↘ Acide oxycétocarbonique $\xrightarrow{CrO^3}$ Acide dicholestanonique

O^5 → $C^{27}H^{42}O^8$ $\xrightarrow{CrO^3}$ $C^{23}H^{39}(COOH^3)$ $\xrightarrow{O}$ { CH^3-CO-CH^3 (acétone)
$C^{20}H^{30}(COOH)^4$

$H^{39}(COOH)^3$

O^8, $C^{25}H^{40}O^6$

(1) A. Windaus, *D. ch. G.*, 1905, t. **38**.
(2) A. Windaus et Stein, *D. ch. G.*, 1905, t. **37**.
(3) O. Diels et Abderhalden, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 3099.
(4) A. Windaus, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 611.
(5) J. Mautner et W. Suida, *Mon. f. Chem.*, 1896, t. **17**, p. 29.
(6) Th. Westphalen, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**.
(7) A. Windaus et Resau, *D. ch. G.*, 1913, t. **46**, p. 1246. — J. Mautner et W. Suida, *Mon. f. Chem.*, 1896, t. **17**, p. 41. — A. Windaus, *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1913, t. **102**, p. 160-165.
(8) Minovici et Hanseknecht, *Biol. Zeits.*, 1.1912, t. **38**, p. 4652.

persulfate de soude seul ou additionné d'azotate d'argent. Tous ces oxydants employés en solutions concentrées n'attaquent en aucune façon le cholestérol.

Un dernier mode d'oxydation qui pouvait être tenté sur le cholestérol était l'action du mélange particulièrement oxydant de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique. Malheureusement, comme nous allons le voir, cette réaction ne donne naissance à aucun composé bien défini.

10 gr. de chlorate de potasse pulvérisé sont introduits dans un ballon avec 50 gr. d'eau et 10 gr. de cholestérol. On ajoute par petites portions 70 gr. d'acide chlorhydrique concentré et on laisse agir pendant 24 heures. Il se forme une masse compacte qu'on lave d'abord à l'eau pour enlever la majeure partie de l'acide. On broie ensuite au mortier avec une solution saturée de bicarbonate de soude. On jette sur un filtre, on lave, sèche à l'air libre, puis sous l'acide sulfurique concentré.

L'analyse ne donne pas de nombres constants tant pour le C et l'H que pour le Cl. On a affaire à un mélange de composés chlorés. Je ne suis pas arrivé à les séparer par une série de cristallisations fractionnées, ces composés se déposant sous formes de résines.

Le mélange oxydant a transformé le cholestérol en un produit cétonique puisque la semicarbazide donne une semicarbazone.

PCl^5 en milieu chloroformique, à l'ébullition, donne un dégagement d'HCl et attaque la fonction cétone, on obtient un composé chloré incristallisable. Le mélange chromique maintenu 3 h. à l'ébullition attaque faiblement le composé. Le corps mal défini que l'on obtient contient moins de chlore que le primitif, il possède encore la fonction cétone.

Ceci nous donne des preuves que la molécule du cholestérol est très résistante. Ou bien on n'arrive pas à l'attaquer, ou bien on attaque seulement sa fonction secondaire et si on veut pousser plus loin on brûle la molécule et on obtient des corps incristallisables dont on ne peut plus tirer aucune indication.

Dans un prochain mémoire nous passerons en revue les différents modes d'action des oxydes sur le cholestérol. Nous aurons l'occasion de décrire un composé cétonique nouveau intéressant la constitution chimique de ce complexe.

N° 35. — Sur les aminoxydes des alcaloïdes (V) : N-oxydes de pseudotropine et de tropacocaïne; par MM. MAX et Michel POLONOVSKI.

(7.2.1928.)

La formation, encore assez obscure, de dérivés scopinium (1), au cours de l'action de l'eau oxygénée sur la scopolamine, nous a incités à rechercher si cette réaction était susceptible de généralisation et

(1) Max et Michel POLONOVSKI, *Bull. Soc. chim.*, 1928 (4), t. 43, p. 79.

pouvait s'étendre à d'autres composés alcaloïdiques à fonction aminalcool.

L'homologue le plus proche de la scopolamine était évidemment l'atropine; mais n'ayant pas constaté, dans l'action de H^2O^2 sur cette base, de formation de dérivé quaternaire, nous avons pensé que l'obtention d'un éther interne entre la fonction alcoolique et un des oxhydriles de l'aminoxyde pouvait être conditionnée par une certaine position stérique de ces groupements OH, et que la pseudotropine, respectivement son éther benzoïque, la tropacocaïne, nous conduiraient peut-être au but poursuivi :

```
CH²———————CH———————CH²        CH²———————CH———————CH²
|          |        |         |          |        |
|          | ╱OH    |         |          | ╱OH    |
|   H³C-N‹         HCOH       |   H³C-N‹         HOCH
|          | ╲OH    |         |          | ╲OH    |
|          |        |         |          |        |
CH²———————CH———————CH²        CH²———————CH———————CH²
```

Hydrate de N-oxyde de tropine. Hydrate de N-oxyde de pseudotropine.

```
CH²———————CH———————CH²
|          |        |
|   H³C-N———O———CH
|          | ╲X     |
|          |        |
CH²———————CH———————CH²
```

Sel tropinium (?).

Nous avons préparé, à cet effet, les N-oxydes de tropacocaïne et de pseudotropine, ainsi qu'un certain nombre de leurs dérivés, que nous décrivons dans cette note.

Nous devons ajouter cependant que le principal objet de notre recherche, à savoir la formation d'un composé tropinium n'a pu être réalisé au cours de ces préparations.

N-Oxyde de tropacocaïne.

```
CH²———————CH———————————————CH²
|          |                 |
|          | //O             |
|   H³C-N        H⁵C⁶OCO-CH
|          |                 |
|          |                 |
CH²———————CH———————————————CH²
```

La tropacocaïne base (F. 49°), dissoute dans deux parties d'acétone, fut traitée à froid par son poids de H^2O^2, et le mélange fut

abandonné à lui-même pendant plusieurs jours, jusqu'à disparition complète de réaction alcaline. La solution fut enfin évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique; le résidu, lavé à l'éther et à l'acétone, cristallise dans l'acétone bouillant, en prismes fondant à 152-153°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, très peu solubles dans le chloroforme.

Les éthers et acétones de lavage, ainsi que les eaux-mères de cristallisation, furent évaporés à siccité : à côté d'un peu d'oxyde de tropacocaïne et de pseudotropine, nous n'avons trouvé que des traces d'acide benzoïque; aucune base quaternaire ne put être mise en évidence.

Comme tous les aminoxydes, le N-oxyde de tropacocaïne, $C^{15}H^{19}O^{3}N$, est neutre au tournesol, mais alcalin à l'élianthine.

Le chlorhydrate, $C^{15}H^{19}O^{3}NHCl$, peu soluble dans l'acétone, cristallise dans ce solvant en aiguilles incolores, fondant à 200°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},0462$; $NO^{3}Ag$ décinormal $1^{cc},56$; AgCl, $0^{gr},0222$; Cl 0/0, 11,89. — Calculé pour $C^{15}H^{19}O^{3}NHCl$: Cl 0/0, 11,91.
Le picrate, $C^{15}H^{19}O^{3}NC^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}OH$.

Par réduction de l'oxyde à l'aide de SO^{2} ou d'hydrogène naissant, on régénère la tropacocaïne (F. 49°).

N-oxyde de pseudotropine.

Nous avons préparé l'aminoxyde de pseudotropine par hydrolyse du N-oxyde de tropacocaïne. A cet effet ce dernier fut chauffé avec 5 parties de HCl concentré, à reflux, pendant 12 heures.

Au cours de ce traitement on interrompt la chauffe de temps en temps pour extraire à l'éther l'acide benzoïque libéré. Lorsque l'éther n'enlève plus que des traces de cet acide, la saponification peut être considérée comme terminée. On évapore alors la solution chlorhydrique à siccité et on cristallise le sel dans un mélange d'acétone et d'alcool absolu.

Le chlorhydrate de N-oxyde de pseudotropine ($C^{8}H^{15}O^{2}NHCl$) se présente sous forme de prismes blancs, de réaction acide au tournesol, fondant au-dessus de 286°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},0193$; $NO^{3}Ag$ décinormal 1 cc.; Cl 0/0, 18,32. — Calculé pour $C^{8}H^{15}O^{2}NHCl$: Cl 0/0, 18,34.

Le N-oxyde de pseudotropine base est facilement préparé en partant de son chlorhydrate. On n'a qu'à neutraliser sa solution aqueuse par une quantité équimoléculaire de $CO^{3}Na^{2}$, l'évaporer à siccité et reprendre le résidu à l'alcool absolu, qui laisse NaCl insoluble. Par concentration de la solution alcoolique, on obtient de belles aiguilles incolores, fondant à 229°.

Le picrate, peu soluble dans l'eau, se décompose à 257°.

Nous avons vérifié qu'aucune isomérisation n'était survenue au cours de l'action de $H^{2}O^{2}$, ni pendant l'hydrolyse en milieu chlor-

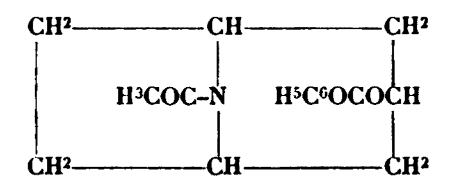
hydrique concentré. Cet oxyde réduit par un courant de SO^2 régénère, en effet, la pseudotropine que nous avons caractérisée par son point de fusion 108° et celui de son picrate 251°.

Transformation du N-oxyde de tropacocaïne en norpseudotropine.

Nous avons appliqué à cet aminoxyde la réaction générale que nous avons décrite dans une de nos notes précédentes (2), pour l'obtention des bases *nor*.

On emploie deux parties d'anhydride acétique pour une partie d'oxyde de tropacocaïne; la réaction, assez vive à la température du bain-marie, donne naissance, lorsqu'on la conduit avec précaution à la température ordinaire, à un produit acétylé très peu coloré qu'on extrait par le benzène, après avoir chassé l'excès de $(CH^3CO)^2O$ par plusieurs évaporations en présence d'alcool absolu :

La N-acétyl-O-benzoylnorpseudotropine :



est saponifiée par la potasse alcoolique normale. L'indice de saponification correspond à une molécule d'acide benzoïque et confirme le poids moléculaire découlant de la formule ci-dessus,

Analyse. — Subst., 0gr,107; KOH normal neutralisé au cours de la saponification 0cc,395. — Calculé pour $C^7H^{11}O(COC^6H^5)NCOCH^3$: 0cc,392.

Pour isoler la N-acétylnorpseudotropine $C^7N^{12}ON(COC^3)$ formée par cette saponification partielle, il suffit de neutraliser exactement la quantité de potasse introduite par de l'acide sulfurique normal, et d'évaporer à siccité. Le résidu est repris alors par de l'alcool absolu qui laisse le sulfate de potasse. La N-acétylnorpseudotropine est enfin recristallisée dans l'acétone. Prismes incolores, fondant à 127°, très solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'éther.

Le groupement acétyle à l'azote, qui résiste à la saponification par la potasse diluée, est, au contraire, facilement hydrolysé par KOH concentré ou par l'acide sulfurique à 20 0/0. On obtient ainsi la norpseudotropine elle-même, que nous avons pu facilement identifier. La même base *nor* peut être préparée par action de l'anhydride acétique sur le N-oxyde de pseudotropine et saponification de la diacétylnorpseudotropine formée.

(2) Max et Michel Polonovski, *Bull. Soc. chim.*, 1927 (4), t. 41, p. 1190.

N° 36. — Sur la présence générale du sodium chez les plantes;

par M. Gabriel BERTRAND et Mme M. ROSENBLATT.

(25.1.1928.)

Comme il a été exposé par l'un de nous, en collaboration avec D. J. Perietzeanu, la question de la présence du sodium chez les plantes est restée jusqu'ici controversée parce qu'on n'avait utilisé que des méthodes d'analyse chimique insuffisantes pour essayer de la résoudre. En mettant à profit la formation de l'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium, ou sel de Streng, extrêmement peu soluble, la question est entrée dans une phase nouvelle : il est devenu probable, en effet, d'après les premiers résultats obtenus, que la présence du sodium est, contrairement à l'opinion la plus courante, aussi générale chez les plantes que celle du potassium (1).

Etant donnée l'importance de cette notion au point de vue physiologique et au point de vue agricole, il était utile d'en éprouver l'exactitude le plus rapidement possible. C'est ce qui nous a incité à reprendre l'étude des espèces végétales qui avaient été signalées comme exemptes de sodium et à nous assurer, en leur appliquant la méthode de recherche et de dosage rappelée plus haut, si elles contiennent ou non le métal alcalin.

La liste des espèces végétales considérées comme exemptes de sodium par les auteurs (Rammelsberg, Wolf, Péligot) qui les ont étudiées spécialement à ce sujet, comporte une vingtaine de noms (2). Il a déjà été reconnu (3) que les fruits et les feuilles du marronnier d'Inde, les feuilles du mûrier blanc et du haricot commun, compris dans cette liste, renferment une quantité appréciable de sodium. Nous avons examiné toutes les autres espèces sauf une, désignée par Péligot sous le nom de *Gypsophila pubescens*, sans indication de nom d'auteur. Le nom de *Gyps. pub.* a été attribué successivement à deux espèces de diagnose incertaine et n'a pas été conservé dans la littérature botanique. Il est probable que la plante analysée par Péligot provenait du Muséum d'histoire naturelle, mais il y a longtemps que l'on n'en a plus de trace.

Pour éviter les erreurs dues à la présence de poussières sodées à la surface des échantillons, les plantes ou parties de plantes que nous avons examinées ont été lavées rapidement, mais à plusieurs reprises, à l'eau distillée, essorées entre des feuilles de papier Berzélius et séchées à l'étuve, à + 100°, dans des cuvettes de porcelaine recouvertes de papier à filtre.

(1) Gabriel Bertrand et D. J. Perietzeanu, *Bull. Soc. chim.*, 1927 (4), t. **41**, p. 709 et 1378.
(2) On trouvera cette liste dans le mémoire de Péligot, *C. R.*, 1867, t. **65**, p. 729.
(3) Gabriel Bertrand et D. J. Perietzeanu, *loc. cit.*

Les prises d'essais, en matières fraîches, ont été de 10 grammes pour les graines et de 40 grammes pour les autres organes ou parties de plantes.

L'incinération a été faite en deux temps, à la température maxima du rouge sombre. Les cendres solubles ont été amenées par dissolution dans l'eau pure, filtration et lavage, au volume de 50 cc. On a pris 20 cc. pour la recherche et le dosage du sodium, 20 autres cc. pour le dosage comparatif du potassium. Les techniques de précipitation et de pesée des deux métaux alcalins ont déjà été décrites (4).

Nous donnons les résultats que nous avons obtenus en rangeant les plantes ou parties de plantes étudiées d'après la teneur croissante en sodium de leur matière sèche, ce qui permet de les comparer plus facilement avec ceux déjà publiés, rangés dans le même ordre (5).

Ces résultats montrent que *du sodium existe en proportions dosables dans toutes les espèces végétales et dans toutes les parties des espèces végétales* que nous avons analysées. C'est à la défaillance des méthodes autrefois mises en usage qu'il faut attribuer les exceptions relativement nombreuses que l'on avait cru exister quant à la présence du sodium chez les plantes, ces exceptions ne subsistent plus aujourd'hui.

Ces mêmes résultats font disparaître une différence de composition élémentaire qualitative que l'on pouvait considérer comme fondamentale entre les plantes et les animaux (6). Enfin, s'ils ne suffisent pas à prouver que le sodium est un élément indispensable ou simplement utile à la vie végétale, ils permettent de lui attribuer, au moins, à titre provisoire, un rôle que l'ancienne conception tendait, au contraire, à écarter.

(4) Gabriel BERTRAND et D. J. PERIETZEANU, *loc. cit.*

(5) Gabriel BERTRAND et D. J. PERIETZEANU, *loc. cit.*

(6) Le corps des animaux renferme toujours du sodium, facile à mettre en évidence, puisqu'il y en a rarement moins d'un millième du poids de la matière sèche (voir notamment, à ce sujet, Pierre GÉRARD, Contribution à l'étude du potassium et du sodium chez les animaux, *Thèse de la Fac. des Sc. de Paris*, 1912).

TABLEAU.

Plantes ou parties de plantes analysées		Teneur en sodium et en potassium pour 100 de : matière fraiche	matière sèche	cendres	Rapport K/Na
Blé (*Trit. sat.* Lamk.), graines	Na	0,0013	0,0015	0,0657	215
	K	0,2850	0,3250	14,17	
Haricot (*Phas. vulg.* L.), graines	Na	0,0022	0,0024	0,0606	565
	K	1,260	1,360	83,70	
Pomme de terre (*Sol. tub.* L.), tubercules	Na	0,0007	0,0025	0,0655	729
	K	0,5390	1,830	47,71	
Pois « express » (*Pis. sat.* L.), graines	Na	0,0035	0,0038	0,1042	241,5
	K	0,8860	0,9064	25,17	
Chêne (*Querc. rob.* L.), bois non écorcé	Na	0,0017	0,0040	0,230	31,7
	K	0,0532	0,1280	7,291	
Avoine (*Av. sat.* L.), graines	Na	0,0042	0,0052	0,142	54,0
	K	0,2270	0,2790	7,680	
Charme (*Carp. bet.* L.), bois non écorcé	Na	0,0023	0,0057	0,199	25,0
	K	0,0576	0,1420	4,978	
Panais (*Past. silv.* Mill.), racines	Na	0,0017	0,0078	0,1353	280
	K	0,4870	2,298	37,77	
Colza (*Brass. nap.* var. *oleif.* D. C.), graines	Na	0,0074	0,0079	0,1597	30,5
	K	0,2266	0,2404	4,860	
[illegible]	Na	0,0015	0,0110	0,0590	[illegible]

Pivoine (*Pæon. off.* L.), tiges et feuilles	Na	0,0045	0,0188	0,2193	108
	K	0,4800	2,040	23,64	
Ricin (*Ric. commun* L.), feuilles	Na	0,0040	0,0292	0,1507	130
	K	0,5125	3,810	19,79	
Haricot (*Phas. vulg.* L.), tiges en fleurs	Na	0,0093	0,0695	0,6000	48,4
	K	0,450	3,360	29,06	
Pomme de terre (*Sol. tub.* L.), parties aériennes	Na	0,0079	0,0857	0,5940	47,7
	K	0,3776	4,090	30,11	
Pariétaire (*Par. off.* L.), tiges en fleurs	Na	0,0135	0,1059	0,5153	27,7
	K	0,3710	2,930	14,26	
Blé (*Trit. sat.* Lamk), tiges en fleurs	Na	0,0280	0,1200	1,180	5,56
	K	0,1550	0,6700	6,530	
Souci (*Cal. arv.* L.), tiges en fleurs	Na	0,0349	0,2275	1,960	12,0
	K	0,4200	2,770	23,38	
Colza (*Brass. nap.* var. *oleif.* D. C.), tiges en fleurs	Na	0,0284	0,3198	1,930	15,3
	K	0,4330	4,870	29,41	
Epinard (*Spin. ol.* L.), tiges et feuilles	Na	0,0142	0,3128	1,060	25,4
	K	0,3610	8,690	26,94	
Pois (*Pis. sat.* L.), tiges en fleurs	Na	0,0419	0,3758	2,800	2,05
	K	0,0843	0,7444	5,770	
Avoine (*Av. sat.* L.), tiges en fleurs	Na	0,0695	0,4112	4,480	2,16
	K	0,1502	0,8900	9,700	

N° 37. — Sur la présence ordinaire du baryum, et probablement du strontium, dans la terre arable; par MM. Gabriel BERTRAND et L. SILBERSTEIN.

(10.2.1928.)

Les expériences que nous avons publiées sur le dosage des formes organiques et minérales du soufre contenu dans la terre arable (1) nous ont conduits à rechercher si une certaine proportion de ce métalloïde n'était pas combinée à l'état de sulfate de baryum, autrement dit à rechercher si le baryum n'était pas un élément constitutif des sols cultivés. Nous avions fait remarquer que l'extraction des sulfates du sol, même par ébullition avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, était assez difficile et nous avions attribué cette difficulté surtout aux propriétés absorbantes de l'humus et de l'argile. Nous nous étions réservés, sans en parler encore, de voir si cette difficulté d'extraction n'était pas due aussi, dans une certaine mesure, à l'existence de sulfate de baryum qui, on le sait. est extrêmement peu soluble.

Notre supposition était d'autant moins invraisemblable que la présence de traces de baryum avait été signalée autrefois dans les roches primitives par Mitscherlich (2), par Dieulafay (3) et par Hildebrand (4), dans les roches calcaires par Engelbach (5), dans le grès bigarré des environs de Göttingen par Lutterkoth (6). En outre, de petites quantités du métal alcalino-terreux avaient été dosées dans plusieurs roches par Forchhammer (7) et dans 2 échantillons sur 3 de limon du Nil par W. Knop (8).

Après divers essais, nous avons adopté la méthode suivante pour rechercher le baryum dans la terre arable : un échantillon de plusieurs grammes, passé au feu pour détruire les matières organiques, est mélangé intimement, puis fondu, avec 3 fois son poids de carbonate mixte de potassium et de sodium. La masse refroidie est traitée par l'eau; la partie insoluble, lavée avec une solution étendue de carbonate de sodium, est additionnée d'acide chlorhydrique. On évapore à sec, pour insolubiliser un reste de silice, on reprend par un peu d'acide chlorhydrique et de l'eau, puis on filtre et précipite le baryum contenu dans la solution par quelques gouttes d'acide sulfurique dilué.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 950 et p. 1380.
(2) *Poggend Ann.*, 1860, t. **111**, p. 351.
(3) *Ann. Chim. Phys.* (5), 1878, t. **15**, p. 540.
(4) *Am. chem. Soc. J.*, 1894, t. **16**, p. 81.
(5) *Ann. Chem.*, 1862, t. **123**, p. 255.
(6) *Ann. Chem.*, 1856, t. **100**, p. 296.
(7) *Poggend. Ann.*, 1855, t. **95**, p. 60.
(8) *Landw. Vers. Stat.*, 1874, t. **17**, p. 65.

Le précipité recueilli n'est pas du sulfate de baryum pur. Formé au sein d'une solution contenant divers sels et parfois une assez forte quantité de chlorure ferrique, il a entraîné une certaine proportion de métaux étrangers. Nous l'avons généralement purifié en le chauffant avec un peu d'acide chlorhydrique concentré, évaporant presque à sec, ajoutant de l'eau et filtrant. Dans certains cas, nous avons recouru à une nouvelle attaque par fusion avec les carbonates alcalins, reprise du carbonate insoluble mélangé d'oxyde de fer par l'acide acétique dilué et reprécipitation par l'acide sulfurique.

Chaque précipité a été examiné au spectroscope. Pour cela, une petite prise a été chauffée à l'extrémité d'un fil de platine dans la partie extérieure de la flamme d'un bec de Bunsen : après un certain temps, nécessaire à la volatilisation de traces de sels alcalins. la coloration verte de la flamme et les raies spectrales caractéristiques du baryum sont apparues avec la plus grande netteté. On a généralement hâté l'opération en mouillant et séchant à plusieurs reprises, avec précaution, l'extrémité du fil de platine et le précipité avec de l'acide chlorhydrique.

Il va de soi qu'avant chaque examen pyrognostique, le fil de platine a été nettoyé complètement, par l'action des carbonates alcalins fondus, lavage à l'eau et à l'acide chlorhydrique, puis chauffage dans la flamme. Après un très court instant, il ne donnait plus à celle-ci aucune coloration.

Nous avons étudié la terre du jardin de l'Institut Pasteur, 20 autres échantillons de terre arable provenant de diverses régions de la France, de l'Italie, du Danemark, de la Serbie : nous y avons toujours trouvé du baryum.

Mais il y a plus. Dans certains cas, notamment dans celui de la terre de Saint-Chaptes (Gard) et, surtout, dans ceux des terres de Meules (Calvados) et de Langlade (Gard), l'examen spectroscopique nous a révélé la présence du strontium. La coloration rouge de la flamme et les raies caractéristiques apparaissaient le plus nettement entre le départ du sodium et la manifestation du baryum. Le meilleur moyen de faire apparaître la coloration et le spectre du strontium était de laisser refroidir le fil aussitôt terminée la volatilisation du sodium, de le mouiller d'acide chlorhydrique, d'évaporer à sec et de replacer dans la flamme : les caractères du strontium éclataient avant ceux, d'ailleurs beaucoup plus durables, du baryum.

Comme le sulfate strontique est environ 65 fois plus soluble dans l'eau que celui de baryum, il est très probable, pour ne pas dire certain, que du strontium devait exister dans un plus grand nombre de cas que ceux où nous l'avons trouvé.

La présence ordinaire du baryum et, probablement aussi, du strontium dans la terre arable explique de la manière la plus simple, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir une composition exceptionnelle du sol, ou un apport de poussières du Laboratoire durant les analyses, l'existence plusieurs fois constatée du

baryum (9) et même à la fois du baryum et du strontium (10) dans l'organisme des plantes.

Il n'est pas étonnant de rencontrer çà et là du baryum à la surface du Globe, mais il est assez remarquable qu'aucune partie des terres cultivées n'en semble dépourvue.

Si la supposition que les cendres végétales ne représentent guère que des impuretés d'origine terrestre a pu faire envisager les traces de baryum trouvées dans quelques plantes comme de simples témoins d'une composition particulière du sol, les découvertes récentes sur l'importance des matières minérales dans les phénomènes de la Vie doivent inciter les chercheurs à considérer d'une manière moins superficielle les résultats rapportés plus haut.

Il est encore trop tôt pour énumérer tous les problèmes que pose la présence de la série complète des métaux alcalino-terreux dans les sols cultivés, mais on peut déjà se demander s'il y a assez de baryum dans la terre pour contrebalancer, dans une mesure notable, par la presque insolubilité de son sulfate, l'action nutritive des composés du soufre sur la végétation. Nous essaierons d'apporter une réponse à ce sujet dans un prochain mémoire.

N° 38. — Réfracto-dispersomètre de Féry; par MM. C. CHÉNEVEAU et VAURABOURG.

(19.1.1928.)

I. — Depuis longtemps, l'*indice de réfraction*, qui se mesure généralement pour la raie D, est utilisé par les chimistes dans leurs recherches de Chimie organique ou pour l'étude de produits naturels ou industriels, les huiles par exemple.

L'indice de réfraction est, en effet, une constante physique qui, au même titre que la densité, la viscosité, etc., peut rendre les plus grands services pour l'identification de corps liquides, qu'il s'agisse de liquides purs, de mélanges ou de solutions.

La détermination de l'indice de réfraction permet également de créer des procédés très sensibles de détection des différences de composition d'un mélange ou des moyens commodes pour la concentration des constituants de ce mélange (1).

Enfin, l'indice de réfraction peut donner des renseignements précieux sur l'édifice moléculaire des corps organiques (2).

(9) Scheele, *Mémoires de Chymie*, 1re partie, Dijon 1785, p. 81. — Forchammer, *Poggend. Ann.*, 1855, t. **95**, p. 60. — G. E. Eckard, *Ann. Chem.*, 1856, t. **100**, p. 294. — H. Lutterkorth, *Loc. cit.* — Hugo Dworzak, *Landw. Vers. Stat.*, 1874, t. **17**, p. 398. — Rich. Hohnberobh, *Landw. Vers. Stat.*, 1899, t. **51**, p. 473. — Demarçay, *C. R.*, 1900, t. **130**, p. 91.

(10) W. P. Headden, *Agr. Exp. Stat. Colorado Coll.*, *Bull.* n° 267, 1921.

(1) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et P. Robin, *Bull. Soc. chim.*, 1920, t. **27**, p. 523. — Ch. Dufraisse et H. Chaux, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. **39**, p. 505.

(2) C. Chéneveau, *Les propriétés optiques des solutions*, Gauthier-Villars, éditeur, Paris, 1913, p. 121.

Dans ce dernier cas, l'indice de réfraction n est relié à la densité d prise à la même température, par l'une des deux formules suivantes, selon qu'on utilise les lois de Gladstone et Dale ou de Lorentz et Lorenz :

$$R_G = \frac{n-1}{d} \quad \text{ou} \quad R_L = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$$

La grandeur R est la *réfraction spécifique*, bien moins variable avec la température que l'indice de réfraction. La constante R_G est d'ailleurs beaucoup plus simple à calculer et à employer que la constante R_L ; elle mène à des conclusions identiques.

Dans la recherche de la constitution d'un corps, on considère alors la *réfraction moléculaire* qui est le produit de la réfraction spécifique R par la masse moléculaire M.

$$R_M = M \cdot \frac{n-1}{d}$$

Nous rappellerons succinctement que, si au lieu d'un corps liquide on a un corps solide, on pourra le dissoudre dans un solvant approprié et déduire sa réfraction spécifique, et par conséquent sa réfraction moléculaire, de la loi des solutions :

$$R_1 p + R_2 (1-p) = R$$

R_1, R_2, R étant les réfractions spécifiques du corps dissous, du dissolvant et de la dissolution, p la masse du corps dissous pour 1 gramme de solution.

Cette loi devient une règle de mélanges pour les corps liquides.

Les premières études, faites sur les corps de la série grasse, ont montré que la réfraction moléculaire d'un composé saturé est la somme des réfractions des atomes qui constituent la molécule.

Cette *loi d'additivité* a permis de constituer des *modules optiques* pour les atomes et de vérifier dans certains cas la constitution d'un corps organique supposée ou déduite de l'analyse immédiate. Elle est cependant en défaut pour les corps non saturés de la série grasse et pour de nombreux corps de la série aromatique. Les recherches d'Haller, de Moureu et de leurs élèves, dans les séries éthylénique et acétylénique sont aujourd'hui classiques.

Il a donc fallu créer, non seulement des modules optiques pour les diverses liaisons, mais aussi de nouveaux modules pour les atomes suivant leurs modes de liaison.

La loi d'additivité est alors devenue extrêmement complexe et très délicate à appliquer dans les cas d'isomérie, ou, d'une façon générale, dans la recherche de la constitution d'un corps organique.

Remarquons d'ailleurs que la variation de l'indice de réfraction d'un liquide organique avec la température est considérable. Par exemple, pour le benzène et la raie D, elle est environ 7 fois celle

de l'eau; or, pour une élévation de température de 1° C, l'indice de réfraction de l'eau pour la raie D diminue de près d'une unité de la 4° décimale au voisinage de 20° C.

Il en résulte que la moindre erreur sur la température a une très grande importance sur la valeur exacte de l'indice de réfraction. Nous pouvons dire que les écarts entre les résultats obtenus par divers observateurs sur un même liquide, et dont nous donnerons plus loin des exemples, sont dus beaucoup plus à l'incertitude sur la température qu'à l'insuffisance de pureté du produit.

II. — A côté de la réfraction, se présente la *dispersion de réfraction* qui est la différence des indices de réfraction n et n' pour des radiations connues de longueurs d'ondes λ et λ' :

$$\Delta n = n - n' \quad \text{si} \quad \lambda < \lambda'$$

On peut également définir sous le nom de *dispersion spécifique*, la différence des réfractions spécifiques pour des longueurs d'onde λ et λ' :

$$\Delta = \frac{n-1}{d} - \frac{n'-1}{d} = \frac{n-n'}{d} = \frac{\Delta n}{d}$$

On appelle alors *dispersion moléculaire* le produit de la dispersion spécifique par la masse moléculaire :

$$\Delta_M = \Delta . M = \frac{\Delta n}{d} . M$$

Pour mesurer la dispersion on utilise :

La raie du sodium (milieu du doublet)	......	= 0µ5893
Et les raies de l'hydrogène	H_α ou C	= 0,6563
	H_β ou F	= 0,4861
	H_γ ou G',......	= 0,4340

La loi des mélanges ou des solutions s'applique d'ailleurs à la dispersion spécifique.

On sait, par les beaux travaux de Brühl, d'Eisenlohr, de von Auwers et de ses élèves, tout le parti qu'on pourrait tirer en Chimie organique, non seulement de la réfraction moléculaire, mais surtout de la dispersion moléculaire. il n'en est pas moins vrai que les chimistes n'y attachent pas encore aujourd'hui toute l'importance qu'elle doit avoir.

Du point de vue industriel, la dispersion spécifique peut jouer un rôle très intéressant. Nous n'en voulons comme preuve que les travaux récents entrepris par le Service des Recherches de l'Aéronautique pour l'identification et l'analyse des essences. En s'ap-

payant sur les remarques et les calculs faits par M. E. Darmois (3), MM. Dixmier (4) et Moutte (5) ont réalisé la méthode d'analyse suivante de mélanges de carbures dont nous rappelons sommairement le principe :

Les carbures d'hydrogène présentent des dispersions spécifiques qui sont sensiblement constantes pour une même série de carbures. La loi des mélanges s'applique au mélange de deux carbures de séries différentes. Si l'on appelle Δ_1 et Δ_2 les dispersions spécifiques des carbures purs et Δ celle du mélange dans lequel les proportions en poids des deux carbures sont x et $1-x$, on a :

$$x\Delta_1 + (1-x)\Delta_2 = \Delta$$

On a d'ailleurs pu étendre cette loi à des mélanges quaternaires et déduire des dispersions spécifiques la proportion des constituants d'une essence, c'est-à-dire le pourcentage global des carbures benzéniques d'une part et des carbures saturés (cycliques et aliphatiques) d'autre part.

Ce résultat suffit à montrer l'intérêt de la dispersion dans le domaine industriel.

Mais le grand avantage de la dispersion Δn sur la réfraction est qu'elle dépend très peu de la température. On en pourrait fournir beaucoup de preuves. Nous nous contenterons de donner deux tableaux se rapportant l'un au chloroforme, l'autre au benzène.

Chloroforme.

	n_D à 20°	$n_F - n_C$
Gladstone et Dale	1,4451	0,0065
Lorenz	1,4462	0,00625
Jahn	1,4472	0,0069

Benzène.

	n_D à 20°	$n_{G'} - n_D$
Weegmann..................	1,50144	0,02217
Landolt et Jahn	1,5013	0,0222
Simon	1,50066	0,02233

On voit combien les indices de réfraction ramenés à la même température, diffèrent entre eux, alors que les dispersions sont beaucoup plus rapprochées. Dans le cas général il faut une variation de température de 5° pour changer la dispersion de 0,0001. Il est donc probable que la dispersion spécifique $\frac{\Delta n}{d}$ varie plus avec

(3) *C. R.*, 1920, t. 171, p. 952.
(4) *5e Congrès de Chimie industrielle*, 4-11 octobre 1925.
(5) *7e Congrès de Chimie industrielle*, octobre 1927.

la température que $\frac{n-1}{d}$. Il paraît nécessaire de déterminer les densités à une température fixe, soit 17°,5, soit 20°.

Les chimistes ont donc à leur disposition une donnée physique, la dispersion, quasiment invariable avec la température, qui est, par conséquent, capable de leur donner une bien plus grande sûreté dans l'identification de leurs produits. Il n'est pas téméraire de penser que la dispersion est appelée, si on peut la déterminer facilement, à rendre de grands services dans la Science et dans l'Industrie.

III. — La détermination précise de la dispersion est une opération délicate qui est encore actuellement beaucoup plus du domaine des laboratoires de physique que de celui des laboratoires de chimie.

Les diverses méthodes de mesures employées : le goniomètre à prisme creux, ordinaire ou auto-collimateur, les réfractomètres d'Abbe et de Pulfrich, demandent, pour être correctement appliquées des expérimentateurs bien familiarisés avec les mesures physiques.

Etant donné le grand intérêt de la dispersion, nous avons cherché à rendre sa mesure abordable à des observateurs moins entraînés.

La simplicité de maniement du réfractomètre Féry pour la détermination de l'indice de réfraction qui a fait répandre cet appareil dans tous les laboratoires français, nous a engagés à étudier la possibilité de son emploi pour mesurer la dispersion.

L'un de nous avait déjà eu cette idée (6) en plaçant un prisme à vision directe entre la lunette et le collimateur munis d'objectifs achromatiques ; connaissant les indices du verre de la cuve et de l'eau pour les raies de l'hydrogène, on déterminait la constante de l'appareil pour chacune de ces raies, étant donné que la constante pour la raie du sodium était égale à l'unité.

Ce dispositif n'étant pas très commode pour un laboratoire de chimie puisqu'il faut joindre au réfractomètre : bobine d'induction, accumulateurs, tube à hydrogène, nous avons profité des avantages qu'offre l'industrie moderne de l'éclairage et employé la lampe à vapeur de mercure qui peut se monter facilement sur tous les secteurs électriques et qui donne des intensités lumineuses incomparablement plus grandes que celles des tubes de Geissler.

A l'aide d'écrans colorés convenablement choisis, on peut sélectionner les diverses raies du mercure, en particulier les raies :

Hg... verte .... = 0μ5461
Hg... indigo .... = 0,4358 (7)

et opérer ainsi non seulement en lumière jaune, mais en diverses lumières monochromatiques de longueurs d'onde définies.

(6) C. Chéneveau, *Journ. Phys.*, 1906 (4), t. 5, p. 649.
(7) La raie *violette* du mercure correspond à $\lambda = 0\mu 4046$.

IV. — Nous rappellerons brièvement que le principe du réfractomètre est de compenser la déviation produite par un prisme liquide p, d'angle constant A et d'indice de réfraction n, par un prisme solide d'angle variable et d'indice n_0 formé par les lentilles plan-convexes l, l' (*fig.* 1).

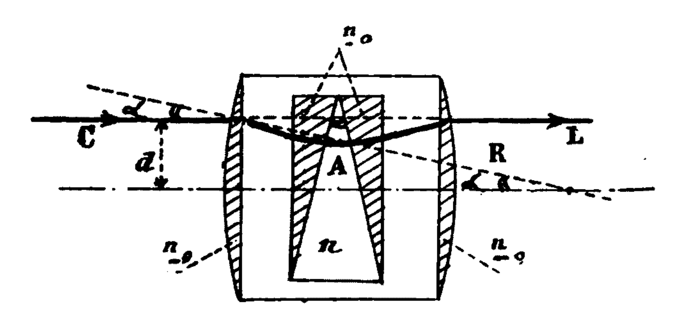


Fig. 1. — Schéma théorique de l'appareil.

En réalité, comme la cuve à liquides est comprise entre 2 prismes de verre d'angle $\frac{A}{2}$ et d'indice n_0 on a, en première approximation, pour la déviation due au prisme liquide :

$$(n_0 - n)A$$

Celle due au système lenticulaire est (*fig.* 2) :

$$2(n_0 - 1)\alpha = 2(n_0 - 1)\frac{d}{R}$$

Il en résulte que :

$$n_0 - n = \frac{2(n_0 - 1)}{AR} d = K d \qquad (1)$$

c'est-à-dire que la différence des indices de réfraction du verre et du liquide est proportionnelle au déplacement d de la cuve.

Dans le dernier modèle de l'appareil, la cuve intérieure à liquides p *très petite* est immobile et c'est la cuve extérieure à faces lenticulaires l, l' (*fig.* 2) qui se déplace, entre le collimateur C et la lunette L, en entraînant le vernier sur la graduation fixe : connaissant pour la raie D l'indice du verre de la cuve, qui sert de repère, et l'indice de l'eau, l'échelle du réfractomètre est divisée directement en indices (*fig.* 3).

V. — Pour faire comprendre comment le réfractomètre a pu être transformé en *dispersomètre*, nous rappellerons que, pour faire une mesure avec cet appareil en lumière monochromatique jaune, on amène en coïncidence par déplacement de la cuve l'image du fil du

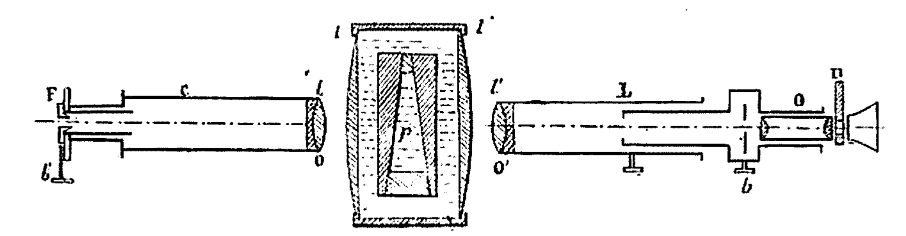


Fig. 2. — Vue schématique de l'appareil.

collimateur et la croisée des fils du réticule de la lunette. On lit l'indice sur la graduation.

Les objectifs du collimateur et de la lunette étant achromatiques, supposons qu'on éclaire alors l'appareil par une lumière monochromatique autre que celle du sodium, la raie indigo de l'arc au mercure par exemple, on constate que la coïncidence n'existe plus.

Pour la rétablir, deux méthodes sont possibles :

1re méthode. — On peut déplacer le réticule de l'oculaire à l'aide d'une vis micrométrique munie d'un tambour gradué.

Soit δ le déplacement du réticule mesuré sur le tambour.

Adoptons les symboles suivants pour les indices et dispersions du verre de la cuve et du liquide étudié.

		Indices		Dispersions	
Raie		Verre	Liquide	Verre	Liquide
D.........	0μ5893	n_0	n	$n'_0 - n_0 = \Delta n_0$	$n' - n = \Delta n$
Hg........	0,4358	n'_0	n'		

La formule (1) du réfractomètre vue précédemment nous donne pour la raie du sodium, si d est le déplacement de la cuve :

$$n_0 - n = \frac{2d}{\mathrm{AR}}(n_0 - 1) \qquad (2)$$

Pour la raie du mercure, on laisse le déplacement d constant et on lit δ divisions au tambour pour ramener le réticule de l'oculaire

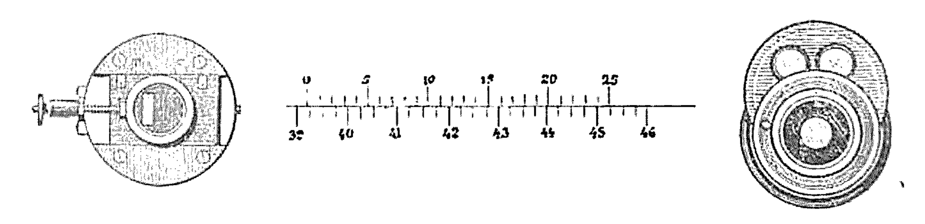


Fig. 3. — Vue de la fente du collinateur, de la graduation avec vernier et du disque oculaire portant les écrans.

en coïncidence avec celui du collimateur. Si k est la valeur d'une division du tambour par rapport à la division de l'appareil, c'est-à-dire exprimée en indices, il faudra ajouter à la valeur de $n'_0 - n'$ la quantité $k\delta$.

$$n'_0 - n' = \frac{AR}{2d}\,(n'_0 - 1) + k\delta \qquad (3)$$

Retranchons l'égalité (2) de l'égalité (3) :

$$(n'_0 - n_0) - (n' - n) = \frac{2d}{AR}\,(n'_0 - n_0) + k\delta$$

d'où :

$$\Delta n = \frac{\Delta n_0}{n_0 - 1}\,(n - 1) - k\delta$$

On peut donc, d'une façon générale, en appelant A et B deux coefficients constants pour un appareil déterminé, dire que la dispersion peut être donnée par une formule linéaire :

$$\Delta n = A\,(n_D - 1) - B\delta$$

n_D étant l'indice pour le jaune, et Δn la dispersion entre la raie indigo du mercure et la raie jaune du sodium, par exemple.

Remarquons d'ailleurs que la constante :

$$A = \frac{\Delta n_0}{(n_0 - 1)} = \frac{1}{\nu}$$

est le pouvoir dispersif du verre.

2e méthode. — On rétablit la coïncidence en déplaçant la cuve, le réticule de l'oculaire restant fixe.

Soit n'_λ l'indice *apparent* lu sur la graduation de l'appareil établie pour la lumière sodée.

Appelons n_D l'indice du liquide pour la raie D, n_0 et n'_0 les indices du verre pour la raie D et la raie indigo du mercure, enfin n_λ l'indice *vrai* du liquide pour cette dernière raie de longueur d'onde λ, on a successivement :

Pour la raie D :

$$n_0 - n_D = \frac{2d}{AR}\,(n_0 - 1) \qquad (4)$$

si d est le déplacement de la cuve; pour la raie de longueur d'onde λ :

$$n_0 - n'_\lambda = \frac{2d'}{AR}\,(n_0 - 1) \qquad (5)$$

d' étant le déplacement qui correspond à la lecture de l'indice apparent n'_λ.

Or, pour ce déplacement d', la formule exacte est :

$$n'_0 - n_\lambda = \frac{2\,d'}{AR}(n'_0 - 1) \qquad (6)$$

Divisons membre à membre les équations (5) et (6) :

$$\frac{n_0 - n'_\lambda}{n'_0 - n_\lambda} = \frac{n_0 - 1}{n'_0 - 1}$$

d'où :

$$n_\lambda = \frac{n'_0 - 1}{n_0 - 1}\, n'_\lambda - \left(n_0 \cdot \frac{n'_0 - 1}{n_0 - 1} - n'_0\right)$$

Si l'on désigne alors par C et D deux constantes pour un appareil donné, l'indice *vrai* sera donné, en fonction de l'indice *apparent* lu sur l'échelle de l'appareil par la formule linéaire simple suivante :

$$n_\lambda = C\,n'_\lambda - D \qquad (7)$$

on en déduira alors la dispersion, par exemple :

$$\Delta n = n_\lambda - n_0$$

VI. — Il est certain que la seconde méthode est de beaucoup la plus simple et la plus rapide.

C'est celle que nous avons finalement adoptée.

Le réfracto-dispersomètre Féry, construit par les Ateliers Pellin, n'est donc pas autre chose qu'un réfractomètre dans lequel les objectifs sont achromatiques et où l'on a ajouté à l'oculaire un petit disque tournant percé de trous recouverts par des écrans monochromatiques sélectionnant en particulier les raies verte et indigo du mercure: en tournant le disque, on peut amener devant le verre d'œil tel écran que l'on désire (*fig.* 3).

La figure 4 représente le modèle d'instrument à petite cuve et montre combien faibles sont les changements apportés au modèle courant.

Non seulement ces modifications n'augmenteront pas beaucoup le prix de l'appareil, mais il sera encore possible de transformer à peu de frais les réfractomètres existants.

L'appareil est livré étalonné, c'est-à-dire avec les constantes C et D de la formule (7) pour les deux raies verte et indigo du mercure.

Avec la raie D, on a au total 3 longueurs d'onde pour calculer non seulement la dispersion totale ou les dispersions partielles, mais aussi les rapports de dispersion.

Nous estimons qu'avec ces 3 radiations on peut étudier de façon suffisante, l'influence de la constitution chimique sur les rapports de dispersion.

Il est d'ailleurs dans notre intention, afin d'éviter tout calcul à l'expérimentateur, de fournir, en même temps que les constantes

d'étalonnage d'un appareil, une table donnant directement les indices pour les deux longueurs d'ondes précédemment choisies et par suite la dispersion par différence des indices pour ces 2 longueurs d'onde données.

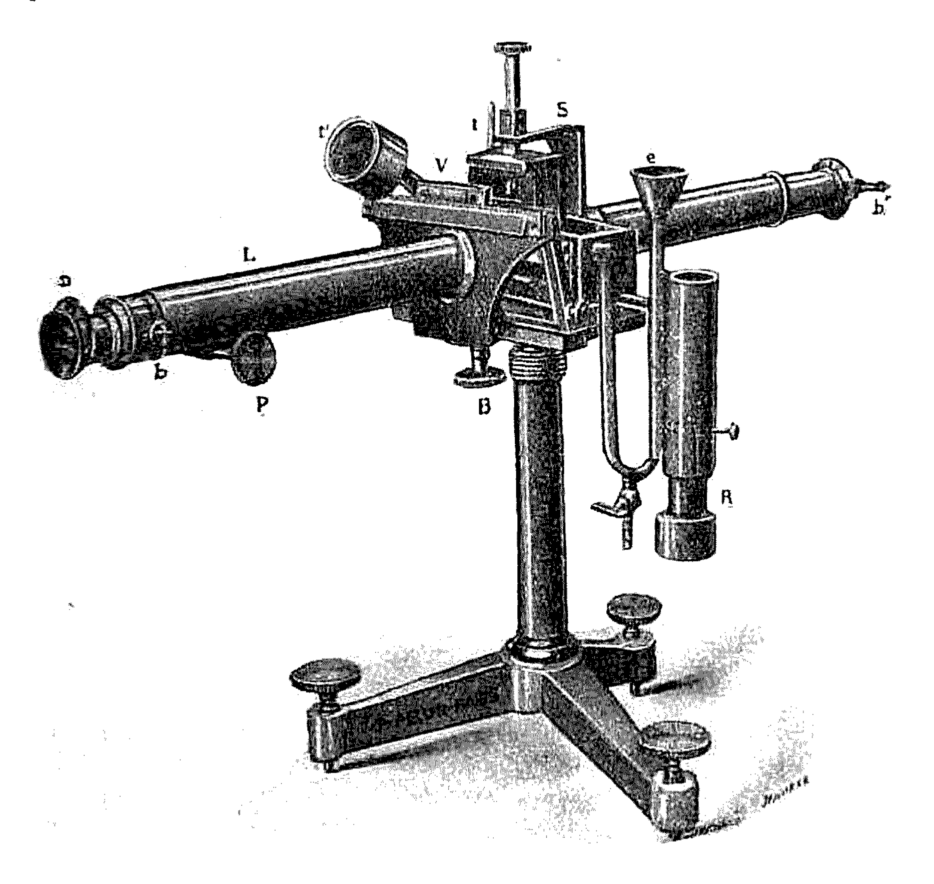


Fig. 4. — Vue d'ensemble du réfracto-dispersomètre.

Il est bien entendu qu'on pourra toujours étalonner l'appareil pour d'autres raies, par exemple, dans le rouge :

	Raie H_α de l'hydrogène.........	$=0_\mu,6563$
ou :	Raie du lithium Li.............	$=0,6708$

Un écran rouge est d'ailleurs prévu dans le disque oculaire pour opérer avec une longueur d'onde définie.

Nous rappellerons ici que les avantages du réfractomètre se retrouvent nécessairement dans le réfracto-dispersomètre : maniement simple et rapide, sensibilité identique dans toutes les régions de l'échelle, ce qui n'est pas réalisé dans les réfractomètres à réflexion totale.

Le modèle à petite cuve nécessite tout au plus 1 cc. de liquide, quantité absolument nécessaire si l'on veut déterminer exactement la température.

VII. — On voit donc l'intérêt que peut présenter le nouvel appareil pour étudier, d'après la dispersion de réfraction, non seulement l'édiilce atomique ou moléculaire, mais encore la pureté ou la constitution de nombreux liquides naturels et industriels : huiles végétales, animales, pétroles, essences, huiles essentielles, liquides de l'organisme, etc.

Qu'il nous soit permis, en terminant cet exposé de remercier M. Féry des encouragements qu'il nous a donnés en vue de modifier son appareil qui a déjà rendu tant de services et qui est ainsi appelé à en rendre encore davantage.

ERRATUM

t. **43**, p. 209, lignes 6 et 7

au lieu de : un mélange d'acide acétique...
lire : un mélange d'acétate d'argent

COMBUSTIBLES LIQUIDES A PARTIR DE LA HOUILLE

Conférence faite au Collège de France (Laboratoire de M. le Professeur Ch. MOUREU) le 12 mars 1927.

Par M. R. CHAUX,
Ingénieur-Chimiste E. S. C. M.

Au cours de ces vingt dernières années, la consommation mondiale en combustibles liquides a subi un accroissement considérable, parallèle au développement de l'emploi du moteur à combustion interne. Par contre, durant la même période, la production du pétrole, principale matière première des combustibles liquides jusqu'à ce jour, n'a progressé que beaucoup plus lentement. L'extraction mondiale de pétrole brut (150 millions de tonnes en 1925) croît à raison de 8 0/0 par an, tandis que la consommation mondiale d'essence (50 millions de tonnes en 1925) croît annuellement de 14 0/0; la consommation française en essence, qui représente 2 0/0 de la consommation mondiale, croît à raison de 24 0/0 par an.

L'application de plus en plus généralisée des méthodes de « cracking » (1) a permis d'augmenter, d'année en année, le rendement du pétrole en essence, carburant de choix pour les moteurs à explosion, et de compenser ainsi le déficit en matière première. En Amérique, le rendement du pétrole brut en essence est passé de 10,5 0/0 il y a vingt ans à 35 0/0 en 1925. Mais cette solution, satisfaisante encore actuellement, ne le sera plus dans quelques années; en extrapolant les données actuelles, on constate en effet qu'en 1940 la production de pétrole brut ne suffira pas à fournir l'essence nécessaire à la consommation mondiale (2). On prévoit, d'autre part, pour une échéance assez brève, une régression dans le rendement, et même un tarissement des sources de pétroles.

Les faits que nous venons de rappeler ont conduit, d'une part, à mettre au point l'emploi, dans les moteurs, de combustibles liquides autres que les hydrocarbures, — par exemple les alcools, — d'autre part à rechercher des méthodes synthétiques pour la production de ces matières. On a été ainsi logiquement amené à étudier, en vue de la synthèse, l'utilisation d'un produit naturel riche

en carbone et encore abondamment répandu : la houille (entendant ce terme dans son sens le plus large, celui de charbon fossile).

Nous rappellerons d'abord, brièvement, la composition chimique de la houille. Cette matière, abstraction faite des composés minéraux qui, à la combustion, fournissent les cendres, est constituée par trois éléments principaux : C, H, O et deux éléments secondaires N et S. Le tableau suivant (tableau I) donne un aperçu de la répartition des trois éléments principaux dans les diverses variétés de charbons fossiles (3). La proportion d'azote est généralement de 1 à 2 0/0, celle de soufre est en moyenne de 1 0/0 environ, mais peut atteindre, dans certaines houilles, un pourcentage bien supérieur. Au point de vue de sa structure chimique, la houille est un agrégat extrêmement complexe dont les nombreuses études, effectuées jusqu'à ce jour, n'ont pu réussir encore à déterminer tous les constituants. Toutefois, un ensemble d'observations porte à penser que les constituants les plus importants dérivent de la lignine et des résines des végétaux qui leur ont légué leur propre structure, benzénique ou cyclique saturée; en particulier, les travaux de F.

TABLEAU I (*).

		C %.	H %.	O %.
Tourbe		55	6	39
		60	5	35
Lignite		65	5	30
		70	5	25
		72	5	23
		74	5	21
		76	5	19
		78	5	17
Houille	flambante	80	5	15
	à gaz	82	5	13
		84	5	11
	à coke	86	5	9
		88	5	7
	maigre	90	5	5
		92	4	4
Anthracite		94	3	3
		96	2	2
		98	1	1

(*) On fait abstraction des cendres et de l'humidité.

Fischer et ses collaborateurs (4 à 10) sur l'oxydation sous pressiou de la houille, du lignite, des acides humiques, de la lignine, de la cellulose ont montré l'identité des produits d'oxydation de la houille avec ceux de la lignine (acides benzoïque, phtalique, etc.). La cellulose interviendrait, suivant L. C. Maillard (11 à 13), par la combinaison de ses produits de fermentation (sucres) avec les acides aminés dérivant des protéines, dans la formation des matière humiques ou constituants azotés de la houille qui, à la distillation, fournissent des bases cycliques (pyridine, etc.).

On conçoit que la houille pourra être, à la fois, une source de composés organiques variés, issus de la désagrégation ménagée de son architecture moléculaire, et une source de carbone et d'hydrogène, à l'état libre ou sous forme de combinaisons simples, que l'on pourra extraire par gazéification.

Nous examinerons successivement : l'hydrogénation de la houille, la distillation sèche, la gazéification et les synthèses à partir de l'oxyde de carbone.

I. — Hydrogénation de la houille.

Méthode de Berthelot. — En 1870, Berthelot (14) décrivit une méthode universelle d'hydrogénation des composés organiques par l'hydrogène naissant : il utilisait la réaction de dissociation de l'acidé iodhydrique $2HI \rightleftarrows H^2 + I^2$. En chauffant une partie de houille pulvérisée (d'origine non définie mais appartenant aux espèces qui fournissent 4 à 5 0/0 de goudron), avec 100 parties d'une solution aqueuse concentrée de HI ($d=2$), dans un tube scellé, à 270°, il transforma les 2/3 de la houille en un mélange d'hydrocarbures liquides, en majeure partie saturés. Suivant sa propre expression « la houille s'est trouvée ainsi changée en huile de pétrole ».

Méthode de Bergius. — La méthode d'hydrogénation de Berthelot, précieuse au laboratoire, ne reçut aucune application pratique en raison du prix élevé de l'agent d'hydrogénation. La transformation de la houille en hydrocarbures liquides ne retint d'ailleurs pas l'attention, tant que le pétrole exista sur le marché mondial en abondance. Bergius (15 à 25), en 1913, entrevit le premier l'intérêt qui s'attachait à sa réalisation pratique. Le but primitif de ses recherches était une amélioration au rendement du « cracking » des hydrocarbures lourds ; il la réalisa en effectuant simultanément une hydrogénation par l'hydrogène moléculaire sous haute pression ; il étendit ensuite sa méthode aux matières de carbonisation naturelle ou artificielle, et notamment à la houille qu'il transforma ainsi en hydrocarbures liquides. La méthode de Bergius rencontra tout d'abord un certain scepticisme, toutefois, après une dizaine d'années d'essais, un appareillage industriel a été mis au point et d'importants résultats pratiques ont été obtenus. Voici un aperçu de la technique employée par Bergius pour l'hydrogénation de la houille :

Dans un autoclave tournant de $3^{mc},5$, muni d'un dispositif permettant une alimentation et une extraction continues, on traite une

pâte formée par de la houille pulvérisée mélangée à une huile de goudron (une certaine quantité d'oxyde de fer est ajoutée dans le but de fixer les composés sulfurés qui exerceraient une action polymérisante); l'hydrogène (5 0/0 du poids de la houille) est introduit sous une pression initiale de 100 atmosphères. La température de réaction est de 400-450°. La réaction peut avoir lieu en l'absence de tonte action catalytique, sans en excepter les parois métalliques de l'autoclave (Bergius a montré en effet qu'elle s'effectuait normalement dans des autoclaves à revêtement intérieur de verre). La houille traitée (d'origine quelconque mais devant toutefois contenir moins de 85 0/0 de carbone) se trouve transformée dans la proportion de 40 à 50 0/0 (70 0/0 dans certains cas favorables) en produits liquides, constitués en majeure partie par des hydrocarbures cycliques et des phénols. Il y a également production de gaz saturés : méthane, éthane et homologues; ces gaz, traités à haute température par la vapeur d'eau, fournissent, — suivant une réaction que nous examinerons plus loin, — l'hydrogène nécessaire aux opérations (il a été reconnu que l'hydrogénation peut être effectuée avec un gaz renfermant seulement 70 0/0 d'hydrogène mélangé à CO et CO^2). D'après Bergius le bilan d'une opération serait, par exemple, le suivant :

1 tonne de houille à 25 0/0 de matières volatiles a fourni : 435 kg. d'huile, 210 kg. de gaz, 75 kg. d'eau, 5 kg. d'ammoniac; 350 kg. d'huiles et matières carbonées résiduaires desquelles on a pu extraire 80 kg. d'huile; le raffinage a donné : 150 kg. de « benzine » (p. éb. 20-230°), 200 kg. d'huiles d'imprégnation, 60 kg. d'huiles de graissage et 80 kg. d'huile pour chauffage.

Les goudrons, les brais, traités suivant la technique précédente, fournissent également une proportion importante d'huiles légères, pouvant constituer des carburants.

Une installation industrielle va fonctionner en Allemagne.

Travaux de Fischer et collaborateurs. — L'apparition du procédé Bergius suscita un assez grand nombre de travaux sur l'hydrogénation à haute pression des matières carbonées. Fischer et Schrader (26-27) ont effectué des recherches comparatives sur l'aptitude à l'hydrogénation des diverses sortes de charbon, de la tourbe et des matières ligneuses; ils ont trouvé que les lignites de l'Allemagne centrale et du bassin rhénan se prêtaient particulièrement à l'hydrogénation.

Dans le but d'améliorer les rendements les mêmes auteurs substituèrent à l'hydrogène moléculaire de l'hydrogène naissant; ils effectuèrent sa production sous pression, en présence du charbon à hydrogéner, suivant deux réactions différentes : la décomposition du formiate de sodium par la chaleur (400°) :

$$\begin{matrix} HCOONa \\ HCOONa \end{matrix} \rightarrow H^2 + CO + CO^3Na^2$$

et l'action de la vapeur d'eau sur l'oxyde de earbone à 400° en présence de fer :

$$CO + H^2O \rightarrow CO^2 + H^2$$

Ils constatèrent ensuite que l'hydrogène sons pression peut réduire partiellement des solutions de bicarbonate à l'état de formiate et reconnurent que l'hydrogénation de la houille par l'hydrogène sous pression, en présence de bicarbonate, s'effectue mieux qu'avec l'hydrogène seul (28). Il est à remarquer toutefois, que l'emploi d'hydrogène naissant n'a donné lieu à aucune application industrielle.

Afin d'étudier les produits d'hydrogénation sans risquer d'être induits en erreur par l'huile ajoutée dans le procédé Bergius ou par les goudrons primaires (voir à *Distillation sèche de la houille*) dont la production a précisément lieu à la température d'hydrogénation, Fischer et Frey (29) effectuèrent l'hydrogénation, sans huile, d'un semi-coke de lignite : ils constatèrent que 30 à 50 0/0 de la matière étaient transformés en produits huileux. H. Tropsch et W. Ter-Nedden (30) observèrent que les produits liquides obtenus suivant la méthode précédente étaient constitués en majeure partie par des hydrocarbures hydroaromatiques, mélangés à une certaine proportion de phénols.

Travaux de Kling et Florentin. — Les travaux de A. Kling et D. Florentin ont apporté d'intéressantes précisions à la connaissance du processus chimique de la berginisation. Ces savants ont soumis divers composés organiques de synthèse ou naturels à des températures progressivement croissantes, sous une pression d'hydrogène du même ordre que celle qui est nécessitée par la berginisation. Ils ont constaté (31) que, pour toute molécule organique, il existe un « seuil de température » à partir duquel débutent les phénomènes de dissociation dont « l'aboutissant est l'effondrement de l'architecture de cette molécule »; ce seuil de température correspond précisément au niveau thermique pour lequel l'hydrogénation par l'hydrogène moléculaire des radicaux issus de cette dissociation est possible. Cette hydrogénation instantanée permet en outre d'éviter les résinifications qui résulteraient de la polymérisation de molécules non saturées. Le tableau suivant (tableau II) donne quelques seuils de température d'hydrogénation déterminés par Kling et Florentin (31) :

TABLEAU II.

Alcool butylique tertiaire	250°	Hydrocarbures paraffiniques	410-440°
Alcool butylique secondaire	380°	Naphtalène (*)	500° env.
Huile de colza	430-440°	Anthracène (*)	475 —
Huile de poisson	410°	Colophane	460
		Caoutchouc	350-360°

(*) Dans un plus récent travail, Kling et Florentin (32) ont donné pour le naphtalène 475° et pour l'anthracène 440°; par contre, suivant Hugel et Friess, (33) le naphtalène ne s'hydrogénerait pas, même à 520° sous 250 kg.

Il est évident que les molécules qui prennent naissance dans ces conditions sont particulièrement stables. Nous avons vu que, dans la berginisation de la houille, il se forme surtout des composés cycliques : or les carbures benzéniques, en particulier, sont extrêmement résistants à l'hydrogénation par l'hydrogène moléculaire; des travaux récents de Hugel et Friess (34) ont montré que le benzène demeure inaltéré après traitement à 400° sous une pression initiale de 95 kg d'hydrogène, durant 4 h. 30.

Il est bien établi que l'hydrogénation sous pression peut avoir lieu en l'absence de tout catalyseur hydrogénant. Mais la berginisation étant le résultat de la coexistence de deux sortes de réactions : réactions de dissociation, et réactions d'hydrogénation, Kling et Florentin ont pensé que cette opération devait être favorisée par l'emploi de catalyseurs provoquant la dissociation (35). Effectivement, ils ont constaté que le seuil de température de réaction était abaissé par l'intervention de catalyseurs susceptibles, soit de provoquer des réactions internes (catalyseurs déshydratants tels que Al^2O^3), soit de donner lieu à la formation de composés intermédiaires d'addition ou de substitution moins stables que le composé initial ($AlCl^3$, $FeCl^3$, etc...). Le cyclohexanol soumis à la berginisation en présence de Al^2O^3, donne presque quantitativement du cyclohexane et une faible quantité d'hexane; d'une manière générale les phénols sont transformés par cette méthode en carbures benzéniques (36). L'action des catalyseurs est encore plus nette avec les corps à noyaux polycycliques; l'adjonction de $AlCl^3$ dans le cas du naphtalène, de $FeCl^3$ dans le cas de l'anthracène abaisse respectivement les seuils de température de réaction de 475° à 450° et de 440° à 425-430°; en outre, non seulement le rendement en produits liquides est augmenté, mais encore la composition de ces produits se trouve modifiée; en l'absence de catalyseur on obtient presque uniquement des hydronaphtalènes et des hydroanthracènes, tandis que l'intervention des catalyseurs précédents provoque la formation d'une forte proportion de carbures benzéniques (37).

En ce qui concerne le mécanisme de l'hydrogénation, Kling et Florentin admettent qu'il est différent suivant que l'on a affaire, d'une part à des composés de la série grasse ou à des phénols, d'autre part à des carbures polycycliques; pour les premiers, les réactions de dissociation précéderaient et, par suite, rendraient aisées celles d'hydrogénation; pour les seconds les réactions initiales seraient celles d'hydrogénation qui, toutes choses égales, se produiraient, de ce fait, plus difficilement que dans le premier cas.

Des processus analogues peuvent être envisagés pour l'hydrogénation de la houille, mélange complexe de composés organiques.

II. — Distillation sèche de la houille.

La distillation sèche de la houille, pratiquée dès 1786, consiste à porter cette matière à une température élevée, dans une cornue, à l'abri de l'air; dans ces conditions il y a production d'une quantité abondante de produits gazeux, d'une proportion variable de gou-

dron de composition complexe et d'un résidu carboné à structure physique bien particulière : le coke. Trois buts différents sont poursuivis dans la distillation de la houille : 1° la production de gaz (utilisé pour l'éclairage et le chauffage) pratiquée dans de nombreuses usines d'importance variable, le coke et le goudron étant des sous-produits ; 2° la fabrication de coke métallurgique centralisée dans les régions d'extraction de la houille, le gaz et le goudron étant les sous-produits ; 3° la transformation de charbons de faible valeur marchande en semi-coke, de plus grande valeur comme combustible, et en goudrons, par carbonisation à basse température.

Voici, pour fixer les idées, le bilan de distillation (tableau III) d'une houille à gaz de Commentry, d'après Malher (38).

TABLEAU III.

100 kg. de houille donnent :

Goudron	7,51 kg.
Gaz sec	17,09 —
Eaux ammoniacales	9,36 —
Coke	65,66 —

Le rendement en goudron des houilles à gaz peut varier de 4,5 à 7,5 0/0; les houilles à coke, moins riches en matières volatiles, ne donnent que 1,3 à 4 0/0 de goudron.

Nous examinerons successivement, du point de vue de la production de combustibles liquides : A) l'utilisation des gaz de fours à coke; B) le traitement des goudrons de houille.

A) *Utilisation des gaz de fours à coke.*

Le tableau suivant (tableau IV) donne une idée de la composition des gaz de fours à coke, composition d'ailleurs très variable avec les houilles traitées.

TABLEAU IV.

1 tonne de houille à coke (Compagnie de Béthune) donne 270^{mc} de gaz de composition suivante :

H^2	53 0/0
C^2H^4 (et homologues)	1,5 —
CO	6 —
CH^4 (et homologues)	30 —
N^2	5,5 —
O^2	1 —
CO^2	3 —

L'hydrogène et le méthane sont, on le voit, les deux constituants principaux du gaz de four à coke; viennent ensuite, en dehors de l'azote et du gaz carbonique, l'oxyde de carbone et l'éthylène.

L'allure du dégagement de ces divers gaz en fonction de la température est, d'après les travaux de Lebeau et ses collaborateurs (39), caractéristique d'un combustible donné.

Les progrès accomplis dans la technique de liquéfaction industrielle des gaz, dûs surtout à G. Claude (40 à 44) ont rendu possible

l'extraction de la plupart des constituants de ce mélange gazeux, par distillation fractionnée. Voici les points d'ébullition des principaux constituants (tableau V) :

TABLEAU V.

H^2	— 252°
N^2	— 196
CO	— 190
O^2	— 182
CH^4	— 164
C^2H^4	— 102,5

Hydrogène et oxyde de carbone.

Pour l'utilisation de l'hydrogène, on n'a que l'embarras du choix. Déjà un certain nombre de cokeries se sont adjointes des usines d'ammoniaque fonctionnant d'après le procédé Claude; du point de vue qui nous occupe, nous verrons plus loin que l'hydrogène est un élément très important dans la synthèse des combustibles liquides.

Dès maintenant nous devons mentionner que la synthèse de l'ammoniac fournit, comme sous-produit, un appoint non négligeable d'alcool méthylique. En effet, l'hydrogène issu de la distillation fractionnée des gaz de fours à coke contient toujours des proportions plus ou moins notables d'oxyde de carbone, gaz nuisible pour les catalyseurs de synthèse de l'ammoniac. G. Claude l'élimine, au préalable, par catalyse hydrogénante sous 800 à 900 kg; la mise en œuvre industrielle de ce procédé, par la Compagnie de Béthune, a permis de constater que, dans de telles conditions et avec l'emploi d'un catalyseur approprié, qu'elle a breveté, on peut obtenir de l'alcool méthylique.

Méthane.

Le méthane des gaz de fours à coke n'a guère été utilisé jusqu'à présent que pour l'éclairage et le chauffage. On se préoccupe actuellement de l'employer soit directement, comprimé dans des bombes, pour l'alimentation des moteurs à explosion (essais en cours), soit comme matière première dans la synthèse des combustibles liquides suivant les modes d'action que nous allons examiner.

Action de la chaleur. — L'action de la chaleur sur le méthane en l'absence de catalyseurs, étudiée par Berthelot (45-46), puis par de nombreux savants parmi lesquels, en particulier, W. A. Bone et H. F. Coward (47), conduit principalement à une dissociation en carbone et hydrogène, la formation de faibles proportions de gaz non saturés et de produits goudronneux ayant été toutefois observée dans la phase de début de la décomposition. Au cours de ces dernières années, divers procédés ont été brevetés, suivant lesquels la transformation thermique du méthane en hydrocarbures non saturés (pouvant être convertis en produits liquides comme nous le verrons plus loin) serait rendue quantitative; il convient d'attendre de nouvelles informations. M. Mayer et V. Altmayer (48) ont montré que la dissociation du méthane est

accélérée par la présence de catalyseurs tels que le nickel ou le cobalt : les plus récentes expériences dues à Schaffer, Dokkum et Al (49) indiquent que le méthane est en équilibre à 350° avec 13,6 0/0 de H^2, à 800° avec 93 0/0 de H^2 et à 1200° avec 99,4 0/0 de H^2. On voit qu'au-dessus de 1200° le méthane est à peu près complètement dissocié ; il peut donc, dans ces conditions, constituer une source d'hydrogène, le carbone produit simultanément étant susceptible de présenter une valeur commerciale comme noir de fumée (50).

Action de l'étincelle électrique. — Berthelot (51) a montré que l'action de fortes étincelles électriques peut, dans certaines conditions, transformer le méthane en acétylène dans la proportion de 80 0/0. On sait, d'autre part, que l'acétylène donne de l'acétaldéhyde par hydratation, ce dernier corps étant aisément hydrogéné en alcool éthylique. (La polymérisation de l'acétylène en hydrocarbures cycliques n'a pas, jusqu'à ce jour, donné de résultats pratiques.) Ce traitement théoriquement intéressant, ne paraît pas pouvoir entrer actuellement dans la pratique, en raison de la dépense élevée en énergie électrique qu'il nécessite.

Action du chlore. — La transformation du méthane en dérivés chlorés a été très étudiée. L'action du chlore sur le méthane conduit généralement à la formation simultanée des quatre dérivés possibles : CH^3Cl, CH^2Cl^2, $CHCl^3$, CCl^4 ; l'emploi de catalyseurs, de concentrations et de températures appropriées permet toutefois d'obtenir l'un ou l'autre de ces composés en quantité prépondérante (52 à 56). Des quatre dérivés, le chlorure de méthyle est le plus intéressant : par saponification au moyen des alcalis on peut le transformer en alcool méthylique. Une telle synthèse a perdu beaucoup de son intérêt depuis que l'ou fabrique de l'alcool méthylique par hydrogénation de l'oxyde de carbone.

Oxydation. — L'oxydation du méthane peut paraître, à première vue, une méthode simple pour parvenir à l'alcool méthylique suivant la réaction : $2\,CH^4 + O^2 = 2\,CH^3OH$. En réalité, l'action ménagée de l'oxygène sur le méthane est une opération extrêmement délicate. On sait que le méthane et l'oxygène mis en présence, en certaines proportions, forment un mélange explosif ; il faut, pour effectuer une oxydation ménagée, opérer en dehors des limites d'inflammabilité qui sont : avec l'air, limite inférieure 5,4 0/0 CH^4, limite supérieure 14,8 0/0 CH^4 ; avec l'oxygène, limite inférieure 5 0/0, limite supérieure 60 0/0 de CH^4 (57). On dilue le méthane et l'oxygène dans un gaz inerte tel que l'azote ; dans ces conditions, en présence de certains catalyseurs et dans d'étroites limites de température on a obtenu, non pas de l'alcool méthylique, mais de l'aldéhyde formique (58 à 63). Une telle synthèse serait néanmoins intéressante, mais jusqu'à ce jour on semble s'en être tenu aux essais de laboratoire.

Mentionnons une curieuse réaction effectuée par Berthelot (64) : en traitant le méthane au rouge vif par l'oxyde de carbone, ce savant a obtenu du propylène, par oxydation partielle et condensation suivant l'équation :

$$6\,CH^4 + 3\,CO = 3\,CH^3\text{-}CH{=}CH^2 + 3\,H^2O.$$

G. Patart (65), a proposé d'effectuer une combustion incomplète du méthane, en présence de masses réfractaire à 1000°, de manière à avoir : $CH^4 + 1/2\,O^2 = CO + 2H^2$, le mélange obtenu étant employé pour des réactions du type : $n\,CO + 2\,n\,H^2 = C^nH^{2n+2}O + (n-1)H^2O$. (pour $n = 1$ on aurait l'alcool méthylique).

Action de la vapeur d'eau. — Lorsqu'on fait agir de la vapeur d'eau à hante température sur le méthane il se produit l'équilibre suivant catalysé par le nickel ou le cobalt réduits :

$$CH^4 + H^2O \rightleftarrows CO + 3H^2$$

Des données récentes concernant cet équilibre ont été fournies par Neumann et Jacob (66); dans le tableau VI, nous donnons quelques chiffres extraits de cette étude. La formation de CO^2 au-dessous de 860°, maxima vers 600°, est due à deux réactions accessoires :

$$2CO \rightleftarrows C + CO^2 ; \quad CO + H^2O \rightleftarrows CO^2 + H^2$$

TABLEAU VI.

Mélange initial 43 0/0 CH^4, 57 0/0 H^2O

Température	CH^4 0/0	CO 0/0	CO^2 0/0	H^2 0/0
330°	100	»	»	»
600	29,7	4,6	5,1	60,6
860	2	23,4	»	74,6
1034	0,3	24,8	»	74,9

Neumann et Jacob ont en outre montré que l'équilibre :

$$CH^4 + 2H^2O \rightleftarrows CO^2 + 4H^2$$

n'a pas lieu quel que soit l'excès de H^2O.

On voit que le méthane peut constituer une source de CO et H^2 mélange dont nous examinerons plus loin les applications. La réalisation industrielle de cette réaction a d'ailleurs fait l'objet de brevets (67) ; Bergius en a fait la base de son procédé de préparation d'hydrogène. Si l'on poursuit uniquement la production d'hydrogène, l'oxyde de carbone séparé de ce dernier peut être traité par la vapeur d'eau à température relativement peu élevée (vers 400°), en présence de métaux ou d'oxydes du groupe du fer (68 à 71) suivant la réaction :

$$CO + H^2O \rightleftarrows CO^2 + H^2$$

Ethylène.

Le caractère non-saturé de la molécule d'éthylène lui confère une grande activité chimique (71 *bis*). Dans le domaine qui nous occupe deux sortes de réactions sont intéressantes :

a) Réactions d'hydratation, conduisant à l'alcool éthylique;

b) Réactions de polymérisation, fournissant des hydrocarbures liquides.

a) *Hydratation.* — La préparation d'alcool éthylique par hydratation de l'éthylène semble avoir été effectuée réellement, pour la première fois, par Berthelot (72-73) en 1855, suivant le processus ci-dessous :

$$C^2H^4 + SO^4H^2 = SO^4HC^2H^5$$

$$SO^4HC^2H^5 + H^2O = SO^4H^2 + C^2H^5OH$$

En 1897, Fritzche (74) breveta le traitement des gaz de lours à coke par l'acide sulfurique concentré, à chaud, en vue d'en extraire l'éthylène et de transformer ce dernier en alcool éthylique ou en éther éthylique. Etant donnée la faible teneur des gaz en éthylène, l'absorption était pénible et nécessitait un appareillage volumineux ; d'autre part la récupération de l'acide sulfurique dilué provenant de l'hydrolyse du sulfate acide d'éthyle était onéreuse ; le procédé ne fut pas exploité. L'étude industrielle de cette réaction fut reprise pendant la guerre et au cours de ces dernières années. Des catalyseurs, entre autres : le sulfate cuivreux (75), le sulfate d'argent (76-77), furent proposés pour accélérer la fixation de l'éthylène dilué des gaz de fours à coke. Toutefois, un progrès décisif ne fut réalisé que lorsqu'on employa comme matière première un gaz riche en éthylène (20 à 50 0/0 de C^2H^4) extrait des gaz de fours à coke au moyen de la liquéfaction et de la distillation fractionnée. Une étude approfondie a montré que l'absorption de l'éthylène pur ou de gaz riches en éthylène, par l'acide sulfurique, a lieu aisément lorsqu'on opère dans de bonnes conditions de contact, et que l'on maintient le bain sulfurique à un taux optimum de concentration en sulfate acide d'éthyle (78 à 84). La mise en œuvre d'un cycle ingénieux de transformations a permis à la Compagnie de Béthune de réaliser industriellement cette opération : les gaz contenant 20 0/0 à 30 0/0 d'éthylène sont absorbés sous pression ordinaire (ou sous pression plus élevée) par une solution sulfurique de sullate acide d'éthyle, à une température de 70°, la teneur du bain en éthylène étant maintenue entre 11 0/0 et 18 0/0 par addition d'acide frais et écoulement du trop-plein de sulfate acide d'éthyle (pour absorber 1^{mc},3 d'éthylène et produire 2 kg. d'alcool il faut en pratique environ 3 kg. d'acide); le sulfate acide d'éthyle est traité d'une façon continue dans une colonne de distillation à plateaux dans laquelle circulent à contre-courant de la vapeur d'eau (et éventuellement de l'ammoniac), les calories dégagées par l'hydratation de l'acide sulfurique et la formation de sulfate d'ammoniaque étant intégralement utilisées pour la distillation de l'alcool formé. La production de sulfate d'ammoniaque résout le problème de l'ulilisation de l'acide sullurique dilué résiduaire.

L'éthylène extrait des gaz de fours à coke est toujours accompagné d'homologues éthyléniques supérieurs, notamment de propylène (qui représente environ 0,1 0/0 du gaz de fours à coke). La séparation de l'éthylène et de ses homologues avant traitement par l'acide sulfurique concentré à 70°, peut être avantageuse; ces der-

niers donnent en effet, dans ces conditions, des produits de condensation pins on moins goudronneux; par contre, comme l'a montré Berthelot (85), le propylène peut être transformé en alcool isopropylique, par absorption dans l'acide sulfurique concentré ou dilué (acide à 80 0/0), à 25°, température à laquelle l'éthylène n'est pas fixé. La production industrielle de l'alcool isopropylique est réalisée actuellement sur grande échelle aux Etats-Unis, à partir du propylène, produit en abondance dans le « cracking » des huiles minérales (86).

b) *Polymérisation.* — Berthelot (87) observa la formation de quelques carbures goudronneux, à côté de traces d'acétylène et d'une proportion notable d'éthane, eu soumettant l'éthylène à une température modérée, sous la pression ordinaire. Ipatieff (88) réalisa la transformation de l'éthylène en hydrocarbures liquides (aliphatiques saturés, éthyléniques, polyméthyléniques) en soumettant ce gaz à une température de 380°-400° sous 70 atmosphères. La présence de Al^2O^3 (89), $AlCl^3$, $ZnCl^2$ (90) favorise la polymérisation. La mise au point industrielle de procédés basés sur des méthodes plus on moins voisines de celle d'Ipatieff à fait l'objet de divers brevets (91 à 93).

Damiens, de Loisy et Piette (94), ont obtenu la formation d'hydrocarbures liquides, en effectuant l'absorption de l'éthylène au moyen d'acide sulfurique additionné de sulfate cuivreux et de sulfate mercureux.

Récemment Michael Otto a proposé le lluorure de bore (BF^3) comme agent de polymérisation de l'éthylène, les produits obtenus étant, il est vrai, plutôt utilisables comme huiles de graissage (95).

Jusqu'à ce jour aucune des méthodes précédentes n'a été mise en œuvre industriellement.

B) *Traitement du goudron de houille.*

La composition chimique du goudron de houille varie suivant son mode d'obtention, c'est-à-dire suivant le traitement thermique auquel a été soumise la houille d'où il provient. On distingue les goudrons de carbonisation à haute température (1000°) et les goudrons de carbonisation à basse température (400-700°).

Composition des goudrons de haute température. — La carbonisation à haute température est effectuée en vue de la production de gaz d'éclairage et de coke métallurgique. Le goudron obtenu est un liquide noir, épais, dont la densité est comprise entre 1,1 et 1,3; son fractionnement fournit (96) :

1° Jusqu'à 170°	huile légère	1 à 3 0/0
2° De 170 à 230°	huile moyenne	6 à 10 —
3° De 230 à 270°	huile lourde	8 à 12
4° Au-dessus de 270°	huile à anthracène	18 à 25 —
5° Résidu	brai	50 à 60 —

Une partie des produits légers (benzol) est entraînée dans les gaz ; on la récupère, soit par lavage des gaz avec des solvants appropriés, tétraline par exemple (Brégeat), soit au moyen de charbons actifs, soit par refroidissement des gaz à — 60°, — 70° (Compagnie de Béthune). On retire ainsi en moyenne 20 gr. de « benzol » par mc. de gaz.

La 1re fraction décantée et purifiée donne, par rectification, le benzol (benzène, toluène). L'huile légère est séparée en deux fractions; la plus basse fournit les benzols lourds (xylènes, etc.), la plus élevée est ajoutée à l'huile moyenne. L'huile moyenne contient des phénols (phénol ordinaire, crésols) et du naphtalène. L'huile lourde renferme encore des phénols et du naphtalène; elle peut être employée directement pour l'alimentation des moteurs Diesel. L'huile à anthracène renferme, outre l'anthracène, du naphtalène, de l'acénaphtène, du phénanthrène, du diphényle, du pyrène, du fluorène, etc... Le brai ne peut être utilisé directement que pour la fabrication d'agglomérés. D'après Bunte (97), le goudron contiendrait les proportions suivantes des sous-produits les plus importants : 1 à 1,5 0/0 de benzène et toluène, 0,8 0/0 de xylènes et homologues supérieurs, 0,5 0/0 de phénol ordinaire, 1 à 1,5 0/0 de crésols, 4,6 à 6 0/0 de naphtalène, 0,5 0/0 d'anthracène.

Composition des goudrons primaires ou de basse température. — La carbonisation à basse température (400-700°) fournit un goudron spécial et un semi-coke qui est susceptible de remplacer l'anthracite. L'intérêt de ce mode opératoire réside, d'une part dans la plus-value qu'acquièrent des charbons de qualité inférieure par leur transformation en semi-coke de valeur voisine de celle de l'anthracite, d'autre part dans la production abondante d'un goudron dit goudron primaire ou de basse température dont la proportion peut atteindre et parfois dépasser 10 0/0 du poids de la houille. Ce goudron est constitué principalement par des carbures aliphatiques saturés ou non saturés (allant de C^4 à C^{30}) et par des composés phénoliques (dont la proportion peut atteindre 50 0/0) autres que le phénol ordinaire entièrement absent (crésols, xylénols, β-naphtol, pyrocatéchine, cuménol, mésitol, thymol, carvacrol, etc.). L'absence presque totale de carbures aromatiques (benzène, toluène, etc.) et de naphtalène est également une caractéristique de ces goudrons; la présence des corps précédents dans les goudrons de haute température serait due à une pyrogénation des goudrons primaires (98). La carbonisation à basse température paraît devoir être appliquée principalement aux lignites.

La distillation dans le vide à des températures inférieures à 450° a été appliquée pour la première fois à la houille par Pictet et Bouvier (99-100). Mieux encore que la carbonisation à basse température elle permet d'isoler les substances préexistantes dans la houille, ou formées à des températures inférieures à 450°. Ce mode opératoire a été repris par un certain nombre de chercheurs, en particulier par Jones et Wheeler; ces auteurs, en distillant un charbon bitumineux sous 5 à 40 m/m, à une température d'environ 430° ont obtenu (101) :

6,5 0/0 de goudron du vide constitué par :

40-45 0/0 d'hydrocarbures non saturés,
40 0/0 de naphtènes (C^nH^{2n}) et de paraffines,
12-15 0/0 de phénols (crésols et xylénols),
7 0/0 d'homologues du naphtalène,

Traces de pyridine.

On voit que, tout comme les goudrons primaires, les goudrons du vide ne contiennent ni carbures benzéniques ni naphtalène. La distillation de la houille dans le vide n'est pas sortie du domaine du laboratoire.

Traitement des divers goudrons. — Quel parti peut-on tirer des diverses sortes de goudrons, en vue de la production de combustibles liquides? Certains constituants peuvent être employés comme carburants, après rectification et purification, — tels sont les benzols et les solvent naphta utilisables dans les moteurs à explosion, ainsi que les huiles lourdes, convenant aux moteurs du type Diesel. — les autres, pour devenir utilisables, doivent subir des traitements ayant pour but de les transformer en liquides de points d'ébullition moins élevés.

Le cracking des hydrocarbures de goudrons primaires de lignite fournira des huiles légères utilisables comme carburants, quand le problème de leur désulfuration industrielle aura été résolu.

Le naphtalène donne, par hydrogénation au moyen d'hydrogène sous pression, en présence de nickel, un mélange de tétrahydrure et de décahydrure connu industriellement sous le nom de tétraiine, bouillant de 150° à 206° (Tetralin Gesellschaft) (102 à 104). Il peut également être traité suivant le procédé de Kling et Florentin (37) : hydrogénation par l'hydrogène sous pression, en présence de $AlCl^3$, sans catalyseur hydrogénant : on obtient alors, à côté des hydrures de naphtalène, des hydrocarbures aromatiques.

L'anthracène traité suivant Kling et Florentin (37) par l'hydrogène sous pression, en présence de $FeCl^3$, est transformé en un mélange d'hydrures d'anthracène et d'hydrocarbures aromatiques.

Les phénols des goudrons primaires (impropres en général à la fabrication des matières plastiques) peuvent être extraits par dissolution dans l'eau sous pression à 220° (105-106), et transformés en hydrocarbures benzéniques, soit par le procédé de Fischer et Schrader (107 à 113) : action de l'hydrogène à 750°, dans un tube de fer étamé intérieurement (ce qui permet d'éviter une séparation de carbone), soit par le procédé Kling et Florentin (114-115) : action de l'hydrogène sous pression à 480°, en présence d'un catalyseur déshydratant (alumine, argile, thorine et silice).

Les huiles lourdes et le brai soumis à la « berginisation », soit d'après Bergius, c'est-à-dire sans catalyseur, soit d'après Kling et Florentin, en présence de catalyseurs de dissociation peuvent fournir des hydrocarbures à points d'ébullition relativement peu élevés, utilisables comme carburants.

III. — Synthèses à partir de l'oxyde de carbone.

On sait que lorsqu'on fait passer de la vapeur d'eau sur du carbone chauffé au rouge, elle est réduite, avec formation, à 400°, d'hydrogène et de gaz carbonique, au-dessus de 900°, d'hydrogène et d'oxyde de carbone. On ne peut réaliser pratiquement que la deuxième réaction ; le mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone (contenant en outre de faibles proportions de CO^2, CH^4, N, H^2S) obtenu industriellement en faisant passer de la vapeur d'eau sur du coke chauffé à 1000° constitue le gaz à l'eau.

Si l'on part, comme matière première, d'un charbon bitumineux, sa gazéification complète peut être obtenue suivant deux méthodes différentes. La première consiste à effectuer la distillation et la gazéification du résidu solide de celle-ci, presque simultanément, dans un même appareil, les gaz de distillation et le gaz à l'eau se trouvant mélangés à la sortie ; par cette méthode, 650 à 750 kg. de charbon brut fournissent 1000 me. de mélange gazeux (50 0/0 H, 30 0/0 CO, 3 0/0 CO^2, 6 à 7 0/0 CH^4, 8 à 10 0/0 N). La deuxième méthode exige une distillation préalable complète du charbon dans des appareils spéciaux, et traite uniquement le résidu solide de cette distillation, en vue de la préparation de gaz à l'eau dans des appareils différents; dans ces conditions, on peut admettre qu'une tonne de houille distillée à haute température fournit 750 kg. de coke à l'aide duquel on peut obtenir 1150 mc. de gaz à l'eau (50 0/0 H, 40 0/0 CO, 5 0/0 CO^2, 5 0/0 N). Pour l'utilisation spéciale des gaz, dans un but de synthèse, la deuxième méthode paraît préférable (116).

Nous avons vu précédemment que le méthane traité par la vapeur d'eau à haute température peut donner également un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

A partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, d'assez nombreuses réactions sont théoriquement possibles comme l'a montré C. Matignon (117). Nous donnons dans le tableau VII un certain nombre de réactions qui ont été pratiquement réalisées. Nous les examinerons successivement suivant l'ordre chronologique de leur réalisation.

Historique. — En 1902, Sabatier et Senderens (118-120), ayant en vue la production de formaldéhyde et d'alcool méthylique, effectuèrent la réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène en présence de nickel ou de cobalt réduits. Contrairement à leur attente, ils obtinrent une transformation quantitative en méthane (réaction I), l'intervalle de température optimum étant 230-250°.

En 1909, E. Orlof (121) montra que l'action de l'hydrogène, sur l'oxyde de carbone à 100°, en présence de coke imprégné de nickel-palladium fournit de 6 à 8 0/0 d'éthylène; récemment Hoover, Dorcas, Langley et Mickelson (122) ont obtenu des résultats analogues. Le processus serait d'après Orlof :

$$CO + 2H^2 = CH^2 + H^2O$$
$$2CH^2 = C^2H^4$$

TABLEAU VII.

	Réactions	Température	Pression	Catalyseur
(I)	$CO + 3H^2 = CH^4 + H^2O$	230-250°	Ordinaire	Ni, Co
(II)	$nCO + (2n + 1)H^2 = C^nH^{2n+2} + nH^2O$	$<$ 300°	Ordinaire	Fe (ou Co) + Cu (ZnO ou Cr^2O^3)
(III)	$2CO + 2H^2 = CH^4 + CO^2$	400-420	2 à 100 atmosphères	Fe, etc.
(IV)	$2nCO + (n + 1)H^2 = C^nH^{2n+2} + nCO^2$	360-420	120 atmosphères	[$SO^4Zn + CO^3K^2$], etc.
(V)	$CO + 2H^2 = CH^3OH$	300-400	150-250 atmosphères	Oxydes non réductibles + métal à l'exclusion des métaux du groupe du fer
		220-300	200 atmosphères	Sous-oxydes : U^2O^3, CrO, etc.
(VI)	$CO + H^2 = H^2CO$..................			
	$2H^2CO = CH^3OH + CO$...........			
(VII)	$C^nH^{2n+1}OH + CO + 2H^2 = C^nH^{2n+1}CH^2OH + H^2O$....	400-450	150 atmosphères	Fe + alcali
(VIII)	$3CO + 2H^2 = CH^3COCH^3 + 2H^2O$			
(IX)	$2CO + 2H^2 = CH^2CO^2H$...............			
(X)	$C^nH^{2n+1}CO^2H + CO + 2H^2 = C^nH^{2n+1}CH^2CO^2H + H^2O$..			

L. Vignon (123) obtint de l'hydrogène, du méthane et de l'éthylène en faisant passer de l'oxyde de carbone sur de l'hydroxyde de calcium :

$$CO + Ca(OH)^2 = CO^3Ca + H^2$$

$$4\,CO + 2\,Ca(OH^2) + CaO = 3\,CaCO^3 + CH^4$$

$$8\,CO + 4\,Ca(OH)^2 + 2\,CaO = 6\,CaCO^3 + C^2H^4 + 2\,H^2$$

Eu 1913-1914, la *Badische Anilin und Soda Fabrik* prit des brevets (124-127) revendiquant la production d'hydrocarbures liquides par traitement d'uu mélange correspondant approximativement à 2 molécules de CO pour 1 de H^2, sous 120 atmosphères, à 360-420°, eu présence d'un catalyseur tel que le sulfate de zinc additionné de carbonate de potassium (les métaux suivants : Ce, Cr, Co, Mn, Mo, Os, Pt et leurs oxydes pouvant également être employés additionnés d'un alcali). Le produit liquide obtenu était constitué par des hydrocarbures saturés, mélangés d'une certaine proportion d'oléfines et d'une petite quantité de produits oxygénés. (La réaction prédominante mise en œuvre était donc la réaction IV). D'après F. Fischer, le procédé ne fut pas appliqué « parce qu'il n'avait abouti à aucun corps défini qui puisse être chimiquement exploité » (128).

Synthèse de l'alcool méthylique et de ses homologues. — Eu 1921, G. Patart breveta (129) un procédé d'obtention de l'alcool méthylique basé sur la combinaison de 1 molécule de CO avec 2 molécules de H^2 (réaction V) sous l'effet d'une pression de 5 à 300 kgr., d'une température de 300 à 600° et d'un catalyseur constitué par « des métaux (leurs oxydes ou leurs sels) connus comme agents catalytiques des hydrogénations ou des oxydations ». En1924, il précisa (130) que l'on obtenait de l'alcool méthylique sensiblement pur en soumettaut un mélange de 1 vol. CO et 1,5 à 2 vol. H^2 à une pression de 150-250 atmosphères et une température de 400-420°, en présence d'oxyde de zinc. Des catalyseurs plus énergiques sont préparés à partir des chromates, manganates, vanadates, molybdates, tungstates des oxydes précédents; le rendement atteint 176 gr. d'alcool méthylique à partir de 1 mc. d'un mélange $[CO + 2H^2]$; la quantité de méthane formée est inférieure à 2,5 0/0 (130 *bis*). En 1925, le même auteur a indiqué que les homologues supérieurs de l'alcool méthylique peuvent être obtenus, à côté d'autres produits oxygénés, par la méthode précédente, en prolongeant le contact des gaz et des produits de la réaction avec le catalyseur (réaction VIII), la masse catalytique la plus favorable (132) étant constituée par un mélange de chromates, manganates, molybdates, tungstates, uranates, vanadates d'oxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux (potassium, sodium, rubidium, baryum) « composé de telle manière que la proportion d'atomes de métaux alcalins par rapport au nombre total d'atomes de métaux soit au moins 1/2 ».

En 1923, la Badische Anilin uud Soda Fabrik avait mis au point, industriellement, un procédé de fabrication de l'alcool méthylique basé, comme le procédé de G. Patart, sur la combinaison de 1 mol.

de CO avec 2 mol. de H^2 sous l'effet d'une pression et d'une température élevées, mais caractérisé par une purification spéciale des gaz de réaction (133) (élimination des composés sulfurés et en outre du fer carbonyle) et par l'emploi d'agents catalytiques (134 à 136) constitués par des mélanges d'oxydes non réductibles et d'un métal à l'exclusion des métaux du groupe du fer (nickel, cobalt, etc.); l'oxyde de zinc mélangé à de l'oxyde de cadmium, du nitrate de vanadium ou de l'acide chromique étant un des catalyseurs les plus actifs. Dans les parties de l'appareil en contact avec l'oxyde de carbone on évitait le fer par l'emploi de revêtements spéciaux (cuivre, argent, aluminium ou aciers spéciaux) (137-138). Des produits huileux (alcools supérieurs) pouvaient être obtenus concurremment avec l'alcool méthylique par l'emploi d'un catalyseur renfermant un composé oxygéné du potassium (139).

En 1925, E. Audibert (140) a signalé la remarquable activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxyde de carbone en alcool méthylique, des sous-oxydes de métaux polyvalents : ces corps sont des oxydes instables à l'air correspondant aux valences inférieures, tels par exemple : V^2O, VO, CrO, MoO, TuO, U^2O^3, Pb^2O, BiO, etc. On les prépare, dans le tube même à catalyse, par réduction des oxydes plus oxygénés stables, au moyen de l'hydrogène en présence d'un catalyseur hydrogénant tel que le cuivre (l'hydrogène seul serait sans action). En employant comme catalyseur le sous-oxyde U^2O^3 obtenu par réduction de UO^3 ou le sous-oxyde CrO obtenu par réduction de Cr^2O^3, E. Audibert a effectué la synthèse de l'alcool méthylique pur sous 200 atmosphères, à une température de 220-300°.

Nous ne ferons que citer le procédé spécial de préparation d'un catalyseur particulièrement actif pour la synthèse de l'alcool méthylique qu'a breveté la Compagnie de Béthune en 1926 (141-142).

La synthèse de l'alcool méthylique à partir de l'oxyde de carbone est aujourd'hui industrielle; par contre, pour les homologues de l'alcool méthylique, on n'a pas encore découvert de catalyseur sélectif permettant leur synthèse à l'état pur.

Synthol. — En 1923, Fischer et Tropsch (143 à 145) ayant en vue la production de combustibles liquides, soumirent un mélange sensiblement équimoléculaire de CO et H^2 à une pression de 150 atmosphères, à une température de 400-450°, en présence de limaille de fer (ensuite de Ni et de Co) imprégnée de carbonate de potasse. Les auteurs pensaient ainsi préparer, comme la *Badische Anilin und Soda Fabrik* (124 à 127) un produit très riche en hydrocarbures ; en réalité ils obtinrent un mélange très complexe de composés oxygénés auquel ils donnèrent le nom de « synthol » (Synthetische Ol). Le fait que la *Badische Anilin und Soda Fabrik*, opérant avec un excès d'oxyde de carbone, ait obtenu des hydrocarbures, peut paraître à première vue paradoxal ; il s'explique si l'on considère que l'oxyde de carbone est un réducteur énergique non seulement de l'eau, mais des composés oxhydrylés en général, à des températures relativement peu élevées. Le tableau suivant (tableau VIII) donne un aperçu de la variété des corps identifiés dans le « synthol » (146-147). Le rendement en produit liquide

correspond à une récupération de 27 0/0 de la valeur calorifique du gaz à l'eau employé comme matière première.

TABLEAU VIII.

Composition du synthol.

Alcool méthylique.	Aldéhyde propionique	Acétone	Acide formique
Alcool éthylique.	Aldéhyde isobutyrique	Méthyl-éthylcétone	Acide acétique
Alcool propylique.		Diéthylcétone	Acide propionique
			Acide isobutyrique
Alcools élevés jusqu'en C^6.		Méthyl-propylcétone	Acides jusqu'en C^6
			Ethers-sels

Les mêmes auteurs ont réussi à transformer le « synthol » en un mélange d'hydrocarbures naphténiques, ou « synthin », par déshydratation sous pression. Suivant Fischer et Tropsch, le processus chimique de la production du « synthol » consiste en une 1re phase, dans la formation de formaldéhyde $CO + H^2 = H^2CO$; en une 2e phase, dans la décomposition de la formaldéhyde : $2 H^2CO = CH^3OH + CO$ (réaction réalisée expérimentalement par les auteurs) ; en une 3e phase dans les réactions de l'alcool méthylique avec l'oxyde de carbone, puis des produits de la réaction, entre eux ou avec l'oxyde de carbone, sous l'influence du catalyseur alcalin (réactions VII à X, tableau VII). L'agent primordial de la formation du « synthol » est le catalyseur alcalin ; Fischer et Tropsch ont en effet montré, d'autre part (148), qu'en présence de fer seul, la réduction de l'oxyde de carbone, sous pression, conduit au méthane (réaction III).

Aucune application industrielle n'a été faite de ce procédé.

Synthèse d'hydrocarbures liquides. — En 1926, Fischer et Tropsch (149-150) ont réalisé la synthèse des hydrocarbures du pétrole paraffinique en hydrogénant l'oxyde de carbone, à pression ordinaire, dans un intervalle de température assez restreint (au dessous de 300°), en présence d'une masse catalytique constituée par du fer ou du cobalt mélangé à du cuivre ou à des oxydes non réductibles, notamment ZnO et Cr^2O^3. La réaction fournit : des hydrocarbures gazeux saturés, méthane, éthane, propane, butane (mélange appelé « gasol ») ; des hydrocarbures liquides aliphatiques, saturés et non-saturés (bouillant de 20 à 330°) ; des paraffines solides ; une très faible proportion de composés oxygénés (aldéhyde, acétone) (150 *bis*). Toute élévation de température et de pression conduit à une formation prépondérante de méthane. Le

rendement est de 190 gr. d'hydrocarbures liquides pour 1 mc de mélange gazeux traité [1 vol. CO + 2 vol. H^2]. Les auteurs expliquent la réaction par la formation intermédiaire, aux dépens de l'oxyde de carbone et du catalyseur, de carbures métalliques riches en carbone, instables et réductibles en hydrocarbures par l'hydrogène, à une température peu élevée. De tels carbures ne sont pas actuellement connus pour les métaux employés comme catalyseurs (Fe, Co), toutefois des travaux récents de Meyer et Scheffer (151) démontrant l'existence d'un carbure de nickel, ayant les caractères des composés hypothétiques précédents, constituent un appui pour l'hypothèse de Fischer et Tropsch.

La mise au point du procédé ne parait pas encore terminée.

Purification des gaz de synthèse. — Les mélanges gazeux industriels contiennent d'autres gaz que l'oxyde de carbone et l'hydrogène, notamment du méthane, de l'azote et du gaz carbonique ; les deux premiers sont des gaz inertes dans les conditions opératoires généralement adoptées et jouent seulement le rôle de diluant : le gaz carbonique, au contraire, est susceptible d'intervenir dans les réactions, très probablement à la suite de sa transformation en oxyde de carbone : $CO^2 + H^2 = CO + H^2O$ (152). Enfin les gaz industriels sont toujours plus ou moins souillés de produits sulfurés qu'il est absolument indispensable d'éliminer. De nombreux procédés ont été proposés dans ce but (153).

Conclusion.

Le problème de la synthèse des combustibles liquides peut être considéré comme résolu, au point de vue technique ; la mise en œuvre des divers procédés que nous avons passé en revue ne dépend plus que de conditions économiques.

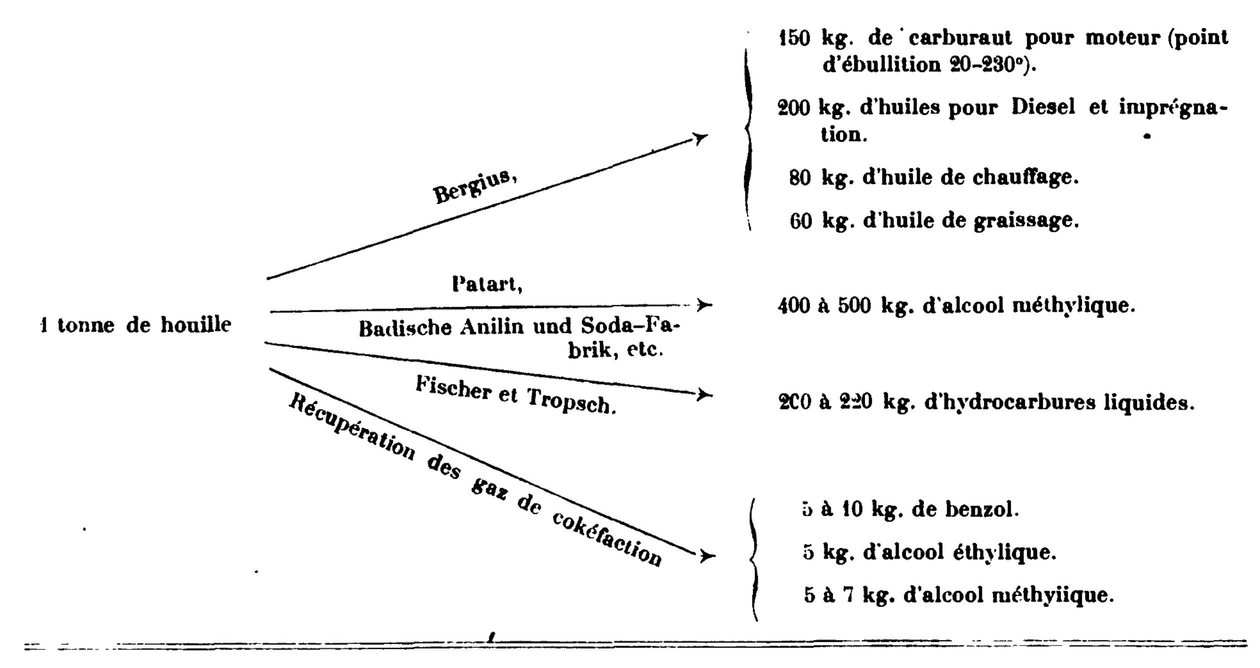
La berginisation des matières carbonées est, à l'heure actuelle, réalisée industriellement en Allemagne.

L'utilisation rationnelle des gaz de fours à coke peut dès aujourd'hui fournir un appoint en carburants liquides. L'éthylène est aujourd'hui transformé industriellement en alcool éthylique (*) ; sa polymérisation en hydrocarbures liquides, quoique revendiquée par divers brevets, français ou allemands, ne semble pas avoir encore été mise en œuvre dans l'industrie. L'oxyde de carbone est transformé en alcool méthylique. Le méthane sera probablement utilisé, soit directement à l'état comprimé, soit comme source d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

Parmi les sous-produits du goudron de houille susceptibles d'être transformés en combustibles liquides, seul le naphtalène est actuellement traité industriellement (tétraline). La carbonisation à basse température des lignites, accompagnée de la mise en valeur des goudrons primaires est susceptible d'un important développement.

(*) La production annuelle d'alcool éthylique susceptible d'être réalisée en France en utilisant l'éthylène de tous les fours à coke serait de 400.000 hl. alors que la production nationale actuelle est de 4 millions d'hl.

TABLEAU IX.


1 tonne de houille
Bergius,
150 kg. de carburant pour moteur (point d'ébullition 20-230°).
200 kg. d'huiles pour Diesel et imprégnation.
80 kg. d'huile de chauffage.
60 kg. d'huile de graissage.
Patart,
Badische Anilin und Soda-Fabrik, etc.
400 à 500 kg. d'alcool méthylique.
Fischer et Tropsch.
200 à 220 kg. d'hydrocarbures liquides.
Récupération des gaz de cokéfaction
5 à 10 kg. de benzol.
5 kg. d'alcool éthylique.
5 à 7 kg. d'alcool méthyiique.

Dans ce domaine, le procédé d'hydrogénation de Kling et Florentin recevra certainement d'intéressantes applications.

De toutes les synthèses effectuées par réduction de l'oxyde de carbone, une seule est aujourd'hui exploitée : celle de l'alcool méthylique, mise en œuvre en Allemagne depuis 1923 et tout récemment en France. La fabrication de mélanges huileux analogues au synthol ne paraît pas avoir été poursuivie industriellement. Quant à la synthèse du pétrole, suivant Fischer et Tropsch, elle semble être encore dans une période de mise au point.

Nous avons rapproché dans le tableau suivant (tableau IX) les rendements que l'on peut obtenir dans la transformation de la houille en combustibles liquides suivant les plus importantes des méthodes que nous avons passées en revue. (En faisant abstraction, toutefois, du traitement des goudrons primaires, sur lequel on ne possède pas encore de données précises.)

On voit que, la berginisation d'une part, les synthèses à partir de l'oxyde de carbone d'autre part, constituent les seuls procédés susceptibles de fournir, en forte quantité, des combustibles liquides ; les procédés basés sur la récupération des produits de distillation sèche de la houille ne peuvent donner qu'un appoint relativement faible. Toutefois ces derniers, utilisant des sous-produits de faible valeur, sont pratiquement réalisables dès aujourd'hui, tandis que les premiers seront peut-être gênés dans leur développement par les conditions économiques actuelles, réglant le rapport entre le prix des combustibles liquides naturels et celui des combustibles solides qu'utilisent ces procédés comme matière première.

La valeur relative, comme carburants, des produits synthétiques (hydrocarbures, alcools) a fait l'objet d'un grand nombre d'études exécutées surtout en France, sous les auspices de l'Office National des Combustibles Liquides. Les hydrocarbures ont une valeur calorifique plus forte que les alcools, mais ils ont une tendance à produire le phénomène connu sous le nom de « choc », tendance d'autant plus marquée qu'ils sont plus autoxydables (154-157); les alcools, au contraire, supportent, sans donner le choc, des taux de compression élevés dont l'emploi permet d'accroître le rendement du moteur (158).

On ne peut prédire encore quel mode de synthèse adoptera l'industrie lorsque la production intensive de carburants de synthèse sera devenue une nécessité (*). Toutefois, on entrevoit déjà les conséquences économiques qui résulteront de l'application des procédés de synthèse des carburants à partir de la houille; alors qu'actuellement une seule puissance, les Etats-Unis, monopolise les 3/4 de la production mondiale du pétrole (160), la répartition des mines de houille entre un assez grand nombre de nations

(*) Pour produire la quantité de combustibles liquides nécessaires à la consommation française, en recourant à l'une des synthèses à partir de l'oxyde de carbone décrites ci-dessus, il faudrait traiter annuellement 4 à 5 millions de tonnes de houille; la valeur du carburant ainsi obtenu serait 8 à 10 fois plus élevée que celle du produit de départ (159).

conduira à un regroupement dans l'ordre de suprématie des puissances productrices de combustibles liquides. La transformation de la bouille en combustibles liquides est donc l'uu des plus graves problèmes de l'heure présente.

BIBLIOGRAPHIE

Il ne saurait être question de donner ici la liste complète des références consultées; seuls les travaux dont la connaissance est indispensable à la compréhension du sujet ont été cités; pour certaines questions nous avons renvoyé à des articles donnant une bibliographie étendue.

1. E. Lawson Lomax, A. E. Dunstan et F. B. Thole. *Ind. Eng. Chem.*, t. **9**, p. 879 (1917).
2. A. Grebbl, *Bull. Soc. Enc. Ind. nat.*, p. 447 (1926).
3. F. Ullmann, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, Berlin, (1922).
4. F. Fischer et W. Schneider, *Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle*, t. **5**, p. 186 (1920).
5. F. Fischer et H. Schrader, *Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle*, t. **5**, p. 200 (1920).
6. F. Fischer, H. Schradkr et W. Treibs, *Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle*, t. **5**, p. 211.
7. F. Fischer, H. Schrader et W. Treibs, *Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle*, t. **5**, p. 230 (1920).
8. F. Fischer, H. Schrader et W. Treibs, *Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle*, t. **5**, p. 235 (1920).
9. F. Fischer, H. Schrader et A. Friedrich, *Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle*, t. **6**, p. 1 (1921).
10. F. Fischer, H. Schrader et A. Friedrich, *Ges. Abhlandl. Kenntn. Kohle*, t. **6**, p. 22 (1921).
11. L. C. Maillard, *C. R.*, t. **157**, p. 850 (1913).
12. L. C. Maillard, *Ann. de Chim.* [9], t. **5**, p. 258 (1916).
13. L. C. Maillard, *Ann. de Chim.* [9], t. **7**, p. 113 (1917).
14. M. Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.* [4], t. **20**, p. 392 (1870).
15. *D. R. P.*, 290563 (1913).
16. *D. R. P.*, 301231 (1913).
17. *D. R. P.*, 303901 (1914).
18. *D. R. P.*, 306356 (1915).
19. *D. R. P.*, 303332 (1915).
20. *D. R. P.*, 307671 (1915).
21. *D. R. P.*, 301683 (1915).
22. *B. F.*, 470551 (1914).
23. *B. F.*, 533036 (1921).

24. Bergius, Congrès de la Houille, Essen, 1925; *Brenn. chem.*, t. **6**, p. 164 (1925).
25. R. Ranwez, P. Erculisse, P. Bruylants, N. Nothomb : Le procédé Bergius ; F. Radelet et Cie, Bruxelles (1922).
26. F. Fischer et H. Schrader, *Brenn. chem.*, t. **2**, p. 161 (1921).
27. F. Fischer et H. Schrader, *Brenn. chem.*, t. **2**, p. 257 (1921).
28. F. Fischer et H. Schrader, *Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle*, t. **7**. p. 141 (1922-1923).
29. F. Fischer et Frey, *Brenn. chem.*, t. **6**, p. 69, (1925).
30. H. Tropsch et W. Ter Nedden, *Brenn. chem.*, t. **6**, p. 143 (1925).
31. A. Kling et D. Florentin, *C. R.*, t. **182**, p. 389 (1926).
32. A. Kling et D. Florentin, *C. R.*, t. **184**, p. 822 (1927).
33. Hugel et Friess, *Bull. Soc. chim.* [4], t. **41**, p. 1185 (1927).
34. Hugel et Friess, *Bull. Soc. chim.* [4], t. **41**, p. 298 (1927).
35. A. Kling et D. Florentin, *C. R.*, t. **182**, p. 526 (1926).
36. A. Kling et D. Florentin, *Bull. Soc. chim.* [4], t. **41**, p. 1341 (1927).
37. A. Kling et D. Florentin, *Bull. Soc. chim.* [4]. t. **41**, p. 864 (1927).
38. F. Ullmann, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, Berlin (1922).
39. P. Lebeau, *Bull. Soc. chim.* [4], t. **35**, p. 489 (1924).
40. G. Claude, *C. R.*, t. **172**, p. 974 (1921).
41. G. Claude, *C. R.*, t. **173**, p. 653 (1921).
42. G. Claude, *C R.*, t. **176**, p. 394 (1923).
43. G. Claude, *C R.*, t. **182**, p. 877 (1926).
44. G. Claude, *Chim. et Ind.*, t. **11**, p. 1055. (1924).
45. M. Berthelot, *Ann. de Chim. et Phys.* [4], t. **9**, p. 445 (1866).
46. M. Berthelot, *Ann. de Chim. et Phys.* [4], t. **16**, p. 148 (1869).
47. W.A. Bone et H. F. Coward, *Chem. Soc.*, t. **93**, p. 1197 (1908).
48. M. Mayer et V. Altmayer, *D. ch. G.*, t. **40**, p. 2134 (1907).
49. Schaffer, Dokkum et Al, *Rec. Trav. chim. P. B.*, t. **45**, p. 803 (1926).
50. G. St. J. Perrott et Reinhardt Thiessen, *Ind. Eng. chem.*, t. **12**, p. 324 (1920).
51. M Berthelot, *C. R.*, t. **67**, p. 1188 (1868).
52. Ch. Baskerville et H. S. Riederer, *Ind. Eng. chem.*, t. **5**, p. 5 (1913).
53. Clayton W. Bedford, *Ind. Eng. chem.*, t. **8**, p. 1090 (1916).
54. J. Pfeifer, F. Mauthner et O. Reitlinger, *Journ. prakt. Chem.*, t. **99**, p. 239 (1919).
55. G. W. Jones, V. C. Allison et M. H. Meighan, *Bureau of Mines, Techn. Paper*, n° 255, p. 44 (1921).
56. A. Schleede et Curt Luckow, *D. ch. G.*, t. **55**, p. 3710 (1922).
57. W. Malisoff et G. Egloff, *Journ. of. Phys. chem.*, t. **22**, p. 529 (1918).
58. W. A. Bone et R. V. Wheeler, *Proc. chem. Soc.*, t. **19**, p. 191 (1903).
59. T. S. Wheeler et E. W. Blair, *Journ. Soc. chem. Ind.*, t. **41**, p. 321 (1922).
60. T. S. Wheeler et E. W. Blair, *Journ. Soc. chem. Ind.*, t. **42**, p. 81 (1923).

61. T. S. Wheeler et E. W. Blair, *Journ. Soc. chem. Ind.*, t. **42**, p. 260 (1923).
62. E. Berl et H. Fischer, *Zeit. angew. Chem.*, t. **36**, p. 297 (1923).
63. H. Tropsch et O. Roelen, *Brenn. Chem.*, t. **5**, p. 37 (1924).
64. M. Berthelot, *C. R.*, t. **54**, p. 515 (1862).
65. *B. F.*, 593650 (1925).
66. Neumann et Jacob, *Zeit. Elektrochem. angew. phys. Chem.*, t. **30**, p. 557 (1924).
67. *D. R. P.*, 296866.
68. *D. R. P.*, 292615.
69. *D. R. P.*. 293585.
70. *D. R. P.*, 293943.
71. *D. R. P.*, 294039.
71 *bis*. W. Malisoff et G. Egloff, *Journ. of. Phys. Chem.*, t. **23**, p. 65 (1919).
72. M. Berthelot. *Ann. de Chim. et Phys.* [8], t. **43**. p. 385 (1855).
73. M. Berthelot, *C. R.*, t. **128**, p. 862 (1899).
74. P. Fritzsche, *Chemische Industrie*, t. **20**, p. 266 (1897).
75. A. Damiens, *C. R.*, t. **175**, p. 585 (1922).
76. *B. F.*, 555769 (1923).
77. W. Gluud et G. Schneider, *D. ch. G.*, t. **57**, p. 254 (1924).
78. Sydney Glenn Preston Plant et Nevil Vincent Sidgwick, *Journ. of. Soc. chem. Ind.*, t. **40**, p. 14 (1921).
79. *B. F.*, 550988.
80. *B. F.*, 552651.
81. *B. F.*, 570644.
82. *B. F.*, 589764.
83. *B. F.*, 590723.
84. F. Vallette, *Chim. et Ind.*, t. **13**, p. 718 (1925).
85. M. Berthelot, *Ann. de Chim. et Phys.* [3], t. **43**, p. 399 (1855).
86. B. T. Brooks, *Chemical Reviews*, t. **2**. p. 369 (1926).
87. M. Berthelot, *Ann. de Chim. et Phys.* [4], t. **9**, p. 442 (1866).
88. V. Ipatieff, *Journ. Russ. chim. Phys.*, t. **38**, p. 63 (1906).
89. V. Ipatieff, *D. ch. G.*, t. **44**, p. 2978 (1911).
90. V. Ipatieff et O. Routala, *D. ch. G.*, t. **46**, p. 1748 (1913).
91. *B. F.*, 550720 (1922).
92. *B. F.*, 593648 (1925).
93. *B. F.*, 594199 (1925).
94. *B. F.*, 556163 (1921).
95. Michael Otto, *Brenn. Chem.*, t. **8**, p. 321 (1927).
96. F. Ullmann, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, Berlin, (1922).
97. F. Ullmann, *Ezyklopädie der technischen Chemie*, Berlin, (1922).
98. A. Baril, *Chim. et Ind.* : Dix ans d'efforts scientifiques, industriels et coloniaux, 1914-1924, t. **1**, p. 108.
99. A. Pictet et M. Bouvier, *C. R.*, t. **157**, p. 779 (1913).
100. A. Pictet et M. Bouvier, *C. R.*, t. **157**, p. 1436 (1913).
101. D. T. Jones et R. V. Wheeler, *Chem. Soc.*, t. **105**, p. 140 (1914).
102. P. Sabatier et J.-B. Senderens, *C. R.*, t. **132**, p. 1254 (1901).
102 *bis*. H. Leroux, *Ann. de Chim. et Phys.* [8], t. **21**, p. 458 (1910).

103. V. Ipatieff, *D. ch. G.*, t. **40**, p. 1281 (1907).
103 *bis*. V. Ipatieff, *D. ch. G.*, t. **42**, p. 2097 (1909).
104. G. Schhorteh, *Ann. Chem, Lieb.*, t. **426**, p. 1 (1922).
105. F. Fischer et H. Schrader, *Brenn. Chem.*, t. **4**, p. 225 (1923).
106. F. Fischer et H. Schrader, *Brenn. Chem.*, t. **4**, p. 211 (1923).
107. F. Fischer, H. Schrader et U. Ehrhardt, *Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle*, t. **4**, p. 373 (1919).
108. F. Fischer, H. Schrader et W. Meyer, *Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle*, t. **5**, p. 413 (1920).
109. F. Fischer, H. Schrader et C. Zerbe, *Ges. Abhandl. Kenntn. Kohle*, t. **6**, p. 128 (1921).
110. F. Fischer et H. Schrader, *Brenn. Chem.*, t. **3**, p. 289 (1922).
111. F. Fischer et H. Schrader, *Brenn. Chem.*, t. **3**, p. 305 (1922).
112. F. Fischer et H. Schrader, *Brenn. Chem.*, t. **3**, p. 307 (1922).
113. F. Fischer et H. Schrader, *Brenn. Chem.*, t. **4**, p. 309 (1923).
114. A. Kling et D. Florentin, *C. R.*, t. **184**, p. 885 (1927).
115. A. Kling et D. Florentin, *Bull. Soc. chim.* [4], t. **41**, p. 1341 (1927).
116. G. Patart, *Chim. et Ind.*, t. **16**, p. 713 (1926).
117. C. Matignon, *Bull. Soc. chim.* [4], t. **37**, p. 825 (1925).
118. Sabatier et Senderens, *C. R.*, t. **134**, p. 514 (1902).
119. Sabatier et Senderens, *C. R.*, t. **134**, p. 689 (1902).
120. Sabatier et Senderens, *Ann. de Chim. et de Phys.* [8], t. **4**, p. 319 (1905).
121. E. Orlof, *D. ch. G.*, t. **42**, p. 893 (1909).
122. Hoover, Dorcas, Langley et Mickelson, *Am. chem. Soc.*, t. **49**, p. 796 (1927).
123. L. Vignon, *Bull. Soc. chim.* [1], t. **9**, p. 19 (1911).
124. *D. R. P.*, 293787 (1913).
125. *D. R. P.*, 295202 (1914).
126. *D. R. P.*, 295203 (1914).
127. *B. F.*, 468427 (1914).
128. F. Fischer, *Brenn. Chem.*, t. **4**, p. 276 (1923).
129. *B. F.*, 540543 (1921).
130. G. Patart, *C.R.*, t. **179**, p. 1330 (1924).
130 *bis*. G. Patart, *Bull. Soc. Encour. Ind. nat.*, p. 141 (1925).
131. *B. F.*, 593649 (1925).
132. *B. F.*, 598447 (1925).
133. *B. F.*, 571285 (1923).
134. *B. F.*, 571354 (1923).
135. *B. F.*, 571355 (1923).
136. *B. F.*, 571356 (1923).
137. *B. F.*, 575913 (1924).
138. *B. F.*, 585169 (1924).
139. *B. F.*, 581816 (1924).
140. E. Audibert, *Chim. et Ind.*, t. **13**, p. 186 (1925).
141. *B. F.*, 632259 (1926).
142. *B. F.*, 633139 (1926).
143. F. Fischer et H. Tropsch, *Brenn. Chem.*, t. **4**, p. 276 (1923).
144. F. Fischer et H. Tropsch, *Brenn. Chem.*, t. **5**, p. 201 (1924).
145. F. Fischer et H. Tropsch, *Brenn. Chem.*, t. **5**, p. 217 (1924).

146. F. FISCHER, *Brenn. Chem.*, t. **8**, p. 1 (1927).
147. A. MITTASCH, *D. ch. G.*, t. **59**, p. 13 (1926).
148. F. FISCHER et H. TROPSCH, *Brenn. Chem.*, t. **4**, p. 193 (1923).
149. F. FISCHER et H. TROPSCH, *Brenn. Chem.*, t. **7**, p. 97 (1926).
150. F. FISCHER et H. TROPSCH, *Brenn. Chem.*, t. **7**, p. 299 (1926).
150 *bis*. F. FISCHER et H. TROPSCH, *Brenn. Chem.*, t. **9**, p. 21 (1928).
151. G. MEYER et F. E. C. SCHEFFER, *Rec. Trav. chim. P. B.*, t. **46**, p. 1 (1927).
152. G. PATART, *Chim. et Ind.*, t. **16**, p. 718 (1926).
153. F. FISCHER, *Brenn. Chem.*, t. **8**, p. 221 (1927).
154. Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et R. CHAUX, *C. R.*, t. **184**, p. 413 (1927).
155. Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et R. CHAUX, *Chim. et Ind.*, t. **17**, p. 531 (1927).
156. Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et R. CHAUX, *Chim. et Ind.*, t. **18**, p. 3 (1927).
157. Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et R. CHAUX, *Annales de l'Office national des combustibles liquides*, (2e année), p. 233 (1927).
158. M. DUMANOIS, *Annales de l'Office national des combustibles liquides*, 2e année, p. 9 (1927).
159. R. BERR, *Chim. et Ind.*, t. **17**, p. 3 (1927).
160. M. R. BRUNSCHWIG, *Bull. Soc. Encour. Ind. nat.*, p. 43 (1927).

LA HUITIÈME CONFÉRENCE DE L'UNION INTERNATIONALE DE LA CHIMIE

La Huitième Conférence Internationale de la Chimie s'est tenue à Varsovie du 4 au 14 Septembre sous la présidence de M. Ernst COHEN, Président de l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée, Professeur à l'Université d'Utrecht.

Au lendemain d'une réception à l'Hôtel de Ville par la Municipalité de Varsovie, eut lieu, à l'École Polytechnique, la séance solennelle d'ouverture de la Conférence en présence de S. E. M. MOSCICKI, Président de la République Polonaise.

La Huitième Conférence Internationale de la Chimie comportait, comme les Conférences précédentes, les réunions du Conseil, de l'Assemblée Générale et de diverses Commissions de l'Union.

Le Conseil de l'Union se réunit une première fois dans la matinée du 5 Septembre pour entendre le rapport du Président sur l'état général ainsi que le rapport financier sur les comptes de 1926, et sur le projet de budget de l'exercice en cours. Il examina, dans ses réunions ultérieures, les propositions de modifications aux Statuts présentées par la Commission de Révision, et élabora un texte qui sera, en même temps que le règlement. soumis, pour le vote définitif, à la Neuvième Conférence dont la session se tiendra en Hollande, au mois de Juillet 1928.

* * *

Les Commissions de l'Union se réunirent les 5, 6 et 7 Septembre. Leurs Présidents ou rapporteurs firent au Conseil, dans sa dernière séance, un exposé de leurs travaux, et soumirent à son approbation des conclusions qui se résument ainsi :

1. — Le Comité de Travail de Réforme de la Nomenclature de Chimie Inorganique est d'accord avec la Commission de Washington pour accepter qu'à côté des noms de valence, on prenne en considération les noms de formule destinés à figurer dans les index. *Exemple* : antimoine 2, sulfure 3.

Sur le préfixe *di-* il fait toutes réserves. L'exemple choisi : disulfate de plomb pour $(SO^4)^2Pb$, est mauvais; pour éviter toute ambiguïté, il conviendrait de dire : sulfate de plomb IV. La confusion avec *bi-*, utilisé pour des sels acides, n'est plus à craindre, puisque dans d'autres paragraphes il est décidé que ces sels seront désignés par l'addition du mot acide ou hydrogène. Le préfixe *di-* serait à réserver pour les sels, tels que le dichromate de potassium $Cr^2O^7K^2$,

comprenant plusieurs fois l'anhydride de l'acide pour une base anhydre.

En conformité avec la quatrième proposition de la Commission et avec celle de M. Bassett, le Comité est d'avis, en effet, que les sels acides soient désignés comme dans les exemples suivants ; carbonate acide de potassium CO^3HK; potassium hydrogène carbonate $KHCO^3$.

La cinquième proposition de la Commission de Washington : emploi de *thio-* pour les acides à substitution sulfurée totale, est adoptée. *Exemple* : acide trithio-carbonique CS^3H^2.

Dans le rapport de M. Bassett, le Comité a retenu la proposition, qu'il rend définitive, d'appeler thiosulfate de sodium le corps $S^2O^3Na^2$ (ancien hyposulfite). Il laisse en suspens ce qui concerne l'hydrosulfite et les acides persulfuriques.

M. Bassett propose de ne pas modifier pour le moment les noms des acides ayant les préfixes ortho-, méta-, para- et pyro-. Le Comité se rallie à cette manière de voir, mais recommande à ceux qui s'intéressent à la réforme de la nomenclature de réfléchir sur les discussions déjà nombreuses qui ont eu lieu à ce sujet (voir les rapports antérieurs). Si une réforme a été proposée, c'est que ces préfixes ont des sens différents dans les diverses applications qu'on en a faites.

Pour les sels basiques, M. Bassett pense que des noms particuliers ne sont pas nécessaires, et que les termes généraux tels que sulfates, chlorures basiques, accompagnés de leurs formules, vaudraient mieux. Le Comité est, pour le moment, du même avis. Il suffira de citer un nitrate basique de bismuth simple, tel que $N^2O^5.Bi^2O^3$, que l'on peut écrire encore $NO^3.BiO$ ou NO^4Bi, suivant l'aspect théorique sous lequel on le considère, pour se rendre compte qu'un nom unique est prématuré.

Le Comité regrette que les Sociétés chimiques ne prennent pas davantage part aux discussions sur la nomenclature. Il espère qu'elles voudront bien inviter leurs membres à présenter leurs suggestions, afin que, lorsque les réformes seront imposées, il y ait un assentiment aussi unanime que possible.

II. — La Commission plénière de Réforme de la Nomenclature de Chimie Organique examina le rapport publié par le Comité de Travail et y apporta quelques amendements. Elle ouvrit un débat sur les propositions de M. Grignard, ainsi que sur les propositions de numérotage de M. Patterson, et décida d'envoyer les règles établies, ainsi que ces propositions, aux organismes officiels adhérant à l'Union.

III. — La Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie Biologique prit, à l'unamité des membres présents, les décisions suivantes en ce qui concerne :

a) *Les glucides.*

1° Les glucides sont divisés en *oses* et en *osides* ;
2° Les *oses* sont les glucides réducteurs non hydrolysables;

3° Les *osides* comprennent les glucides donnant, à l'hydrolyse complète, un ou plusieurs oses, accompagnés ou non d'autres substances ;

4° Les *osides* sont divisés en *holosides* et *hétérosides*;

5° Les *holosides* donnent à l'hydrolyse uniquement des oses; les *hétérosides* donnent un ou plusieurs oses accompagnés d'autres substances non glucidiques.

b) *Les lipides.*

La définition des lipides, telle qu'elle a été adoptée précédemment, est maintenue.

c) *Les protides.*

1° Le nom de *protéides* est proposé pour désigner les protides donnant par hydrolyse complète des amino-acides accompagnés ou non d'autres substances;

2° Le terme de *peptides* est réservé aux protides (naturels ou synthétiques), formés par l'union de plusieurs molécules d'amino-acides, et dans lesquels la liaison a lieu par perte d'une molécule d'eau entre un groupement aminé d'une molécule et un groupement carboxylé appartenant à la molécule suivante ;

3° Les *protéides* sont divisés en *holoprotéides* et en *hétéroprotéides*;

4° Les *holoprotéides* sont les protéides qui donnent, par hydrolyse, uniquement des amino-acides et de l'ammoniaque. On pourrait les diviser en sous-groupes, suivant les propositions anglo-américaines :

a) Protamines; *b)* histones (le nom d'*histonines* est proposé pour se conformer aux décisions de la Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie organique); *c)* albumines; *d)* globulines; *e)* gluténines ; *f)* gliadines ; *g)* scléroprotéines ; *h)* kératines ;

5° Les *hétéroprotéides* sont les protéides qui donnent, par hydrolyse, des amino-acides accompagnés d'autres substances non protidiques. On pourrait de même les diviser en sous-groupes : *a)* nucléoprotéides ; *b)* mucoprotéides ; *c)* chromoprotéides ; *d)* phosphoprotéides.

d) *Les ferments solubles.*

Le nom *ases* est proposé pour désigner l'ensemble des ferments solubles (diastases ou enzymes).

Le nom de toutes les *ases* doit avoir la désinence *ase*.

Ces propositions seront soumises aux différents Comités nationaux en vue de leur adoption définitive à la prochaine Conférence.

IV. — La Commission du Bureau des Etalons Physico-Chimiques examina le rapport présenté par M. Timmermans sur l'activité du Bureau pendant l'année 1926.

Elle remercia et félicita M. Timmermans pour l'activité qu'il a déployée et le développement qu'il a donné, dans des directions variées, aux travaux de son Institut.

Elle émit le vœu que les ressources matérielles mises à la disposition du Bureau des Etalons Physico-Chimiques lui permettent de persévérer dans cette voie, et qu'en particulier, le subside d'environ 200 $, voté par le Conseil de l'Union, soit assuré à M. Timmermans pour 1927-1928.

Elle souhaite également que les laboratoires de recherches s'adressent de plus en plus au Bureau des Etalons Physico-Chimiques pour se procurer les produits purs dont ils auraient besoin en vne de travaux de haute précision.

V. — La Commission des Produits Purs pour Recherches décida de terminer, pour la prochaine Conférence, le travail qu'elle poursuit depuis sa création relativement à la codification d'un certain nombre de réactifs, et d'établir un codex qu'elle publiera définitivement en 1928.

Elle décida, en outre, qu'une fois ce codex établi pour les réactifs principaux ayant fait l'objet de son étude, elle devra le compléter pour d'autres réactifs d'intérêt d'un ordre plus particulier, dont elle établira la liste ultérieurement.

La Commission fut unanime à considérer que l'étude de certaines méthodes analytiques, au point de vne de la comparaison des résultats qu'elles fournissent, doit faire l'objet de ses préoccupations et qu'en conséquence, la dénomination de la Commission, qui dans l'avenir ne correspondra plus qu'à une partie de ses attributions, devra être modifiée.

La Commission proposa de prendre l'appellation : Commission de Chimie Analytique.

Elle émit le vœu que ladite Commission de Chimie Analytique soit subdivisée en trois Sous-Commissions :

a) Sous-Commission des réactifs purs pour analyses;

b) Sous-Commission pour la comparaison des méthodes analytiques appliquées aux produits industriels ;

c) Sous-Commission de définition des produits techniques.

La Sous-Commission *a* continuerait à posséder un caractère permanent. Les sous-Commissions *b* et *c* auraient un caractère non permanent, et seraient composées de spécialistes des questions mises à l'ordre du jour dans chaque pays ayant accepté de poursuivre les études.

La Commission chargea son Président de réaliser l'organisation de la nouvelle Commission de Chimie Analytique et d'en assurer le fonctionnement.

VI. — La Commission des Données Thermochimiqnes considéra que le progrès du travail accompli concernant la correction des données thermochimiques suggère maintenant la nécessité de rendre uniforme la manière de publier des tableaux, contenant les nombres corrigés et rapportés à l'étalon.

Il importe surtout que, dans ces tableaux, soit maintenu le nombre trouvé par l'auteur de la publication, par son expérience immédiate. Cette valeur doit être exprimée dans les mêmes unités; par conséquent en calories à 15°, à 18°, à 20° ou en kilojoules,

employées par l'auteur dans sa propre publication. Il est indispensable de conserver ces nombres afin de pouvoir introduire à l'avenir de nouvelles corrections si cela est nécessaire. En outre, dans le tableau ou dans son inscription, il faudrait citer le coefficient de correction dont on s'est servi pour corriger les nombres dudit auteur.

Les autres colonnes des tableaux doivent contenir :

1° Les nombres ramenés à l'étalon, exprimant la chaleur de combustion d'un gramme de la substauce à volume constant;

2° La chaleur de combustion d'une molécule-gramme de la substance à volume constant;

3° La même valeur à pression constante;

4° Le nom de l'auteur qui a déterminé le coefficient de correction.

Il est désirable que, dans les travaux thermochimiques, les pesées soient ramenées au vide.

La Commission exprima ses remerciements à M. Wasuburn, éditeur des *International Critical Tables*, qui a bien voulu accepter de publier les données thermochimiques exprimées en calories en même temps qu'en kilojoules.

VII. — La Commission des Tables de Constantes soumit au Conseil les résolutions suivantes :

1° L'Union approuve le rapport présenté par le Comité International des Tables de Constantes pour l'exercice 1926;

2° L'Union félicite le Comité International du travail considérable accompli malgré la faiblesse des ressources dont il a disposé jusqu'ici.

Elle insiste à nouveau sur la nécessité de reprendre le plus rapidement possible la publication annuelle et elle espère que cette publication pourra recommencer, en 1928, avec les documents de l'année 1927.

L'Union renouvelle, par suite, le vœu que le Comité puisse disposer, dans le plus bref délai, des ressources exceptionnelles qui lui sont nécessaires pour terminer la liquidation du passé conformément an programme établi par le Comité (Publication en 1928-1929 du volume VII, 1925-1926, du volume VIII, 1927; et de la Table des Matières des Volumes I à V);

3° Considérant que les Tables annuelles de Constantes et Données numériques constituent une documentation indispensable, non seulement aux chimistes et aux physico-chimistes, mais aussi aux représentants de toutes les sciences expérimentales (biologie, physique, minéralogie, art de l'ingénieur, etc.), l'Union demande au Comité International des Tables annuelles d'entrer en relation avec les Unions et Associations Internationales correspondant à ces diverses disciplines, pour déterminer de quelle manière ces organisations pourraient participer au travail que le Comité poursuit, depuis 1909, dans l'intérêt scientifique général;

4° Pour faciliter la diffusion de la documentation représentée par les tables annuelles, l'Union émet le vœu que toutes les Sociétés scientifiques favorisent cette diffusion par une publicité gratuite et continue, faisant connaître à leurs membres les réductions con-

senties sur le prix des volumes et des fascicules spécialisés qui en sont extraits.

Les Sociétés sont en outre invitées à étudier, d'accord avec le Comité, par quels moyens elles pourraient, moyennant une faible augmentation de leurs cotisations annuelles, assurer à tous leurs membres l'acquisition de l'une des parties spécialisées qui les intéressent;

5° L'Union adopte d'une manière définitive le projet de convention qui a été préparé en 1926 et qui a été reproduit en annexe (p. 13) dans le rapport publié par le Comité international, pour l'année 1925.

VIII. — La Commission des Combustibles Solides, après avoir reçu communication par son Président des résultats obtenus à ce jour relativement à l'analyse des charbons, et plus spécialement au dosage exact de l'humidité qu'ils peuvent contenir, estima que les renseignements qu'elle possède ne lui permettent pas encore d'arrêter une méthode définitive pour ce dosage.

En conséquence, elle décida que ses membres effectueront personnellement, ou avec l'aide des concours qu'ils jugeront utile de s'adjoindre, un travail de contrôle portant sur un certain nombre de méthodes dont elle arrêta la liste.

A cet effet, le délégué des Etats-Unis, M. W. H. Fulweiler, veut bien accepter de faire préparer par le Bureau des Mines deux échantillons-types de charbons dans des conditions qui en permettront la conservation; une portion de chacun de ces échantillons sera envoyée aux délégués, membres de la Commission, pour servir de base à leur travail de contrôle.

M. W. H. Fulweiler ayant annoncé à la Commission la création, aux Etats-Unis, d'un Comité général, composé d'hommes de science, d'usagers et de négociants, et chargé d'établir une classification commerciale des combustibles solides, souhaita qu'une collaboration intime s'établisse entre ledit Comité et la Commission des Combustibles Solides.

Celle-ci, bien qu'ayant entrepris l'étude de la coordination des méthodes d'analyse des charbons, ne voit que des avantages à ce que les attributions de la Commission des Produits purs pour Analyses se transforment, et à ce que cette dernière devienne la Commission de Chimie Analytique, dans les conditions où le projet de cette tranformation a été formulé par M. Kling, président de la Commission des Produits purs pour Analyses.

IX. — La Commission des Combustibles Liquides, considérant que les méthodes analytiques appliquées aux produits commerciaux ne présentent entre elles que de faibles différences, ce qui résulte notamment d'un tableau comparatif dressé par M. Gané, émit les vœux suivants :

a) Que le tableau présenté par M. Gané, pouvant être pris comme modèle, soit remis, le plus tôt possible, au secrétariat général, afin de le faire parvenir avant la fin de l'année à chacun des membres de la Sous-Commission permanente, instituée à

Washington en 1926, et aux membres de la Commission plénière des Combustibles Liquides;

b) Que chaque membre fasse connaître, deux mois au plus tard après la réception de ces documents, la méthode d'analyse qu'il désire étudier en vue de la standardisation;

c) Que, pour chaque méthode d'analyse, une étude comparative soit entreprise entre les divers appareils utilisés dans les divers pays, afin d'établir des tableaux comparatifs entre ces méthodes;

d) Que le travail, sur la proposition de M. Fulweiler, porte d'abord sur trois grandes catégories de produits, notamment sur les produits légers, tels que les essences, sur les produits moyens, tels que les huiles Diesel, et sur les produits lourds, tels que les huiles lubrifiantes;

e) Que les études terminées soient remises, le plus tôt possible à M. Mora, secrétaire de la Sous-Commission permanente, qui pourra les coordonner et les communiquer aux autres membres avant la réunion de la Neuvième Conférence.

X. — L'ordre du jour de la Commission des Produits céramiques comportait la lecture et l'examen des suppléments de rapports concernant l'analyse chimique des matériaux argileux et la mise au point d'une méthode de travail.

Le mémoire présenté par M. Barta comprenait diverses parties qui furent examinées :

La première, qui a trait à l'analyse chimique, donna lieu à des échanges de vues entre les délégués qui, d'un commun accord, estimèrent que sa rédaction, étant un peu trop générale, gagnerait à être exposée avec les détails nécessaires pour la réalisation des diverses opérations indiquées.

La Commission exprime le vœu que ces précisions lui parviennient, au plus tard, avant le 1er décembre 1927.

En ce qui concerne l'analyse rationnelle, la Commission rappelle que le rapport de M. Granger a été adopté comme base à Bucarest parce que représentant l'opinion unanime des délégués.

La Commission prit connaissance de la proposition de la Société Céramique Tchécoslovaque concernant un projet de terminologie céramique. Elle proposa de mettre cette question à l'ordre du jour d'une prochaine conférence.

Il serait important que cette Société voulût bien communiquer cette terminologie aux délégués, chacun d'eux faisant les efforts nécessaires pour la faire connaître aux groupements industriels de de son pays et recueillir leurs observations.

La Commission prit bonne note des propositions qui lui furent présentées au sujet du terme *céramique.*

Elle se mit d'accord sur les propositions faites concernant les travaux à effectuer dans l'avenir.

La deuxième question à l'ordre du jour était l'organisation d'un mode de travail relatif à l'étude au laboratoire d'une méthode d'analyse des matériaux argileux.

La Commission adopta. après discussion, les dispositions suivantes :

a) Il sera adressé à chaque délégué une demande de collaboration à l'œuvre commune;

b) Chaque coopérateur bénévole préparera deux échantillons (suivant un processus qui lui sera indiqué), un d'argile réfractaire, et un de kaolin lavé (en cas d'impossibilité dans certains pays, deux d'argile et deux de kaolin). Une prise d'essai d'au moins 1 kg. sera envoyée, au plus tard le 1er Décembre, à chacun des membres de la Commission ayant répondu affirmativement à la demande de collaboration;

c) Le choix de la méthode d'analyse à employer est laissé au gré de l'opérateur, à la condition, pour lui, de faire connaître tous détails utiles dans un mémoire annexé.

La Commission, en terminant, exprime le désir formel que ces résultats lui soient communiqués avant le 1er mai 1928.

XI. — La commission de Bromatologie approuva le rapport présenté au nom du « Chemische Raad van Nederland », par MM. N. Schoorl, professeur à l'Université d'Utrecht, et E L. Voerman, directeur du Laboratoire commercial de l'Etat à la Haye.

Au paragraphe 16, un nouvel alinéa, ainsi conçu, sera ajouté : « L'indication du p_H devra être accompagnée de l'un des signes *col.* ou *élec.* signifiant que la détermination du p_H aura été effectuée soit par la méthode colorimétrique, soit par la méthode électrométrique. »

L'Union est priée de communiquer ces décisions aux Gouvernements adhérant à la Convention de 1912, et d'y solliciter leur adhésion et aussi celle des Gouvernements n'ayant pas encore ratifié la Convention de 1912.

La Commission proposa de mettre à l'ordre du jour de la prochaine conférence les questions suivantes :

1° Unification des méthodes pour la détermination de l'indice d'iode;

2° Unification des méthodes de détermination de l'humidité;

3° Unification des méthodes de détermination de la cellulose.

XII. — La Commission de la Propriété scientifique et industrielle considérant qu'il est désirable que chaque pays puisse conserver son droit de délivrer des brevets valables seulement dans ce pays, et qu'en même temps, les inventeurs puissent obtenir des brevets valables dans plusieurs pays sans être entraînés à des frais trop élevés, décida d'examiner à nouveau cette question dans le but d'élaborer une proposition qui pourrait être transmise par l'Union internationale à la Société des Nations.

En ce qui concerne la propriété scientifique, la Commission, ayant pris connaissance du rapport du prince Ginori Conti, regretta son absence, et lui adressa ses remerciements pour le travail si clair et si complet qu'il a effectué.

Elle reconnut, une fois de plus, qu'il est hautement désirable de trouver un moyen pratique d'assurer au savant la possibilité de tirer une récompense matérielle de ses découvertes, et confirma ses résolutions antérieures exposées dans le compte rendu de la Septième Conférence.

XIII. — La Commission d'Hygiène Industrielle enregistra les rapports déjà distribués et reçut le rapport présenté, au nom de la délégation des Etats-Unis, par M. le professeur Bartow.

Après discussion générale, la Commission constata que la question de la suppression de la nuisance par l'hydrogène sulfuré n'est pas résolue. Le rapport reçu apporte des éléments d'information très précieux, mais il montre que les solutions actuellement employées sont inefficaces. Dans ces conditions, sur la proposition de L. Crespi (Italie), la Commission demande au Bureau de l'Union d'accorder une récompense au meilleur travail apportant une solution pratique, étant entendu que le problème sera envisagé dans son ensemble (soie artificielle, noir au soufre, etc.).

La Commission d'Hygiène industrielle jugerait les travaux présentés et proposerait à l'Union l'attribution du prix au cours de sa prochaine session.

La Commission demanda au Conseil de mettre à l'ordre du jour de la prochaine session la question suivante :

Protection des ouvriers contre les gaz, vapeurs et poussières nuisibles dans les usines de produits intermédiaires pour matières colorantes, teintureries, etc. (aniline, benzène, azoïques, etc.).

Chaque nation devra fournir un rapport sur les méthodes de prévention employées dans les usines.

* * *

Les conclusions présentées par les Commissions furent adoptées à l'unanimité par le Conseil de l'Union.

Toutes les décisions prises furent portées à la connaissance des délégations au cours de l'Assemblée générale de clôture.

Dix-neuf pays étaient représentés :

Argentine, Australie, Belgique, Canada, Danemark, Espagne, Esthonie, Etats-Unis, France, Grande-Bretagne, Italie, Japon, Lettonie, Pays-Bas, Pologne, Roumanie, Suisse, Tchécoslovaquie, Uruguay.

Les travaux de la Conférence furent complétés par l'audition et la discussion de deux communications scientifiques consacrées aux sujets suivants :

Nouvelles recherches sur la constance prétendue de nos constantes physico-chimiques, par M. E. Cohen.

Sur les différentes applications physico-chimiques de l'ébullioscope, par M. A. Swietoslawski.

S. E. le Président de la République Polonaise tint à recevoir à dîner, avant leur départ, le Bureau de l'Union et les présidents des délégations. Une magnifique réception suivit, à laquelle prirent part l'élite de la société polonaise et tous les délégués des organismes officiels adhérant à l'Union, présents à Varsovie.

Le dernier jour, les délégations assistèrent à un banquet offert par le Comité d'organisation, au Resursa Kupiecka.

La huitième Conférence Internationale de la Chimie Pure et Appliquée, comme ses devancières, comprenait des visites d'usines.

Le Comité d'organisation avait d'ailleurs eu la très heureuse pensée de faire distribuer, aux membres de la Conférence, un numéro spécial du journal *Le Messager Polonais*. Cette monographie, intitulée *L'Industrie Chimique en Pologne*, expose en détails la situation de chacune des industries chimiques qui se sont développées depuis que la Pologne est redevenue elle-même, et met en relief, non seulement le développement actuel, mais aussi les grandes possibilités de ce riche pays. L'industrie des engrais est appelée à prendre en Pologne un développement considérable. D'immenses territoires propices à la culture doivent être fertilisés. Sous la domination russe, les territoires aujourd'hui polonais étaient sacrifiés, et la fertilisation du sol n'était pas de pratique courante. La Pologne actuelle apprécie l'étendue des efforts à faire et son industrie chimique s'y prépare.

La première visite fut consacrée à la ville de Lodz, centre de l'industrie textile, appelée le « Manchester polonais », ayant 100.000 ouvriers, occupés dans l'industrie, et 720 cheminées d'usines textiles.

La Conférence visita l'Ecole technique de Filature, où l'on prépare des contremaîtres, et les Etablissements C. Scheibler et L. Grohman, qui sont les plus importants de Lodz. Les délégués y remarquèrent, notamment, les machines d'impression par grattage, qui arrivent à produire des tissus de coton ayant l'apparence de la laine.

Les usines Scheibler et Grohmau comprennent : six filatures, avec 281.000 broches; quatre ateliers de tissage, avec 6.500 métiers mécaniques, et occupent 14.000 ouvriers. Elles exportent une grande quantité de leurs produits.

La caractéristique des filatures de Lodz est la dispersion des différents ateliers au milieu même de la ville, qui est extrêmement étendue. Cette dispersion d'ateliers nécessite un service d'incendie particulièrement important, et les membres de la Conférence assistèrent à une manœuvre d'incendie de tout le corps des pompiers de la ville.

La seconde visite de la Conférence fut consacrée à l'usine de Tomaszów, qui produit de la soie artificielle par le procédé Chardonnet à la nitrocellulose, et par le procédé au xanthate de cellulose. L'usine de Tomaszów est en pleine période de developpement; de nouveaux ateliers au xanthate sont en construction. La cellulose qui y est employée est d'origine polonaise, mais certains produits chimiques, nécessaires à la fabrication, sont encore importés. L'administration de Tomaszów envisage la fabrication de ces matières premières. Les problèmes d'évacuation des eaux résiduaires et des gaz sulfurés furent particulièrement étudiés par les membres de la Conférence, cette question ayant été traitée par l'une des Commissions.

Dans la région de Cracovie, les délégués visitèrent les salines de Wieliczka. Cette visite intéressa les membres de la Conférence en raison des importantes considérations géologiques qu'elle pouvait suggérer.

Au cours des derniers jours, les délégations firent deux excur-

sions dans les régions industrielles de Dabrowa et de la Haute-Silésie, qui appartenaient autrefois à deux états différents : l'Allemagne et la Russie, mais qui, aux points de vue économique et géologique, ne forment qu'une unité indivisible. La première excursion avait pour but la mine de houille « Saturn », près de Sosnowice, et l'usine de zinc Utheman, à Szopienice. La mine « Saturn » est intéressante par ses installations techniques modernes et par la haute qualité de sa houille. Après la mine « Saturn », les délégations se rendirent à l'usine de zinc Utheman, appartenant aux Etablissements Giesche, de Katovice, qui produisent annuellement 66.000 t. de zinc. 4.500 t. de plomb, 115.000 t. d'acide sulfurique, 65.000 t. de superphosphates et 2.600.000 t. de houille.

Les excursions se terminèrent par la visite de l'usine de composés azotés que l'Etat possède à Chorzów. Cette usine, construite par les Allemands en 1915, fut rendue à la Pologne en 1922, avec la Haute-Silésie. En l'évacuant, les Allemands ont emmené avec eux tous les ingénieurs, tous les contremaîtres, et même une partie des ouvriers. Ce n'est que grâce au dévouement et à l'énergie du professeur I. Moscicki, actuellement Président de la République Polonaise, que l'usine put être mise en marche après quelques semaines.

Le produit le plus important de cette usine est la cyanamide. On en produit 400 t. par jour, dont 25 0/0 sont soumis à des traitements postérieurs qui permettent d'obtenir par jour : 4 t. d'ammoniaque liquide, 90 t. d'acide nitrique et 41 t. de nitrate d'ammonium.

Les membres de la Conférence s'intéressèrent aux améliorations apportées par les ingénieurs polonais, par exemple à l'alimentation mécanique des fours à carbure, qui permit d'augmenter le rendement d'un four de 56,5 t. en 1923, à 70,6 t. en 1925.

Ces visites d'usines impressionnèrent vivement les délégués étrangers. Tous quittèrent la Pologne avec la conviction que sa productivité est susceptible d'un développement rapide. Le magnifique effort de redressement entrepris par les savants et les industriels polonais est bien de nature à leur attirer toutes les sympathies.

Jean GÉRARD.

EXTRAIT DES PROCES-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 FÉVRIER 1928.

Présidence de M. DELANGE, *vice-président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. le prof. HABER, Pierre HAMBERT, WUNSCHENDORFF, VON PHOUTI, Jean DESCOMBES.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Oreste MILLER. étudiant au doctorat ès sciences chimiques à l'Université, 15, avenue Albert-Lancaster à Uccle-Bruxelles,
Mlle Hortense van HISSEGHEM, assistante au laboratoire de chimie générale de l'Université, 26, rue J.-B-Labarre à Uccle-Bruxelles,

présentés par MM. G. CHAVANNE et H. WUYTS.

MM. Jean PAIRA, 33, avenue Anatole-France, à Nancy ; Dhiren CHATTERJEE, Voukitch MITCHOVITCH et Jacques PALIOT, Institut chimique de Nancy; V. Nicolas ZAHARIA, 39, Grande Rue, à Nancy,

présentés par MM. GUNTZ et VAVON.

M. Jacques LÉGER, diplômé d'études supérieures de sciences physiques, 52, rue de la République, à Rouen, présenté par MM. Ch. MOUREU et A. GASCARD.

M. le Dr Armand NOVELLI, rue Salta, 1002, à Buenos-Ayres, présenté par MM. CHANUSSO et RUIZ.

MM. Stéphan VERGNOUX, préparateur à la Faculté de Pharmacie, 24, rue de la Justice, à Sèvres (S.-et-O.); Henri SAILLARD, licencié ès sciences, ingénieur-chimiste I.C.P, boulevard de Port-Royal, Paris (8e) ; Jeau GAUTIER, interne en pharmacie à l'Hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris (10e) : Démèto BARDAN, capitaine de l'artillerie roumaine, 18, rue de la Sorbonne, Paris (5e) ; Alexandre MIRONESCO, licencié ès sciences, 3, rue de l'Abbée-de-l'Epée, Paris (5e),

présentés par MM. BÉHAL et SOMMELET.

Un pli cacheté a été déposé par M. L. BLANCHARD, à la date du 16 février 1928.

La transformation magnétique du sesquioxyde de fer dans ses solutions solides et ses composés ferromagnétiques.

M. FORESTIER expose les résultats de ses travaux.

Réfractodispersomètre Féry.

M. Cuéneveau, en son nom et celui de M. Vaurabourg, présente ce nouvel appareil. Un mémoire paraîtra au *Bulletin.*

SÉANCE DU VENDREDI 9 MARS 1928.

Présidence de M. G. Urbain, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Oreste Miller, Jean Paira, Dhireu Chatterjee, Voukitch Mitchowitch, Jacques Paliot, Jacques Léger, Dr Armand Novelli, Stéphan Vergnoux, Henri Saillard, Jean Gautier, Démèto Bardan, Alexandre Mironesco, Mlle Hortense van Risseghem, M. Nicolas Zaharia.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Georges Nichita, maître de Conférences à la Faculté de Médecine de Bucarest, actuellement au Collège de France, présenté par MM. Wurmser et Audubert.

M. Colin, pharmacien aide-major de 1re classe, à l'hôpital militaire Sédillot à Nancy, présenté par MM. Breteau et Pastureau.

M. le Professeur Luigi Alessandri, Institut de Chimie de l'Université de Pérouse (Italie), présenté par MM. Mameli et Pellizzari.

M. le Professeur Hönigschmid, Areisstr. 1/r. à Munich, présenté par MM. Lebeau et Damiens.

M. A. Maschmeijer jr., fabrique de produits de Chimie organique à Amsterdam-Ost (Pays-Bas), présenté par MM. A. Verley et E. Fourneau.

La Société a reçu pour la Bibliothèque, *La Notion d'espèce en chimie*, de Jean Timmermans (*Editeur*, Gauthier-Villars et Cie).

M. Fourneau annonce à la Société la mort du Professeur Carracido et prononce les paroles suivantes :

J'ai la douleur de vous faire part du décès de M. le Professeur José R. Carracido, notre illustre collègue espagnol, Membre d'honneur de la Société chimique de France. M. le Professeur Carracido était une des personnalités les plus éminentes de l'Espagne contemporaine et la seule énumération des charges qu'il avait remplies montre l'activité vraiment prodigieuse de son cerveau et l'étendue de ses connaissances.

Né à Santiago de Compostela le 21 mai 1856, il fit d'abord ses études de pharmacie puis s'orienta vers la pharmacie militaire. Il abandonna bientôt cette carrière à la suite d'un brillant concours

et il fut nonnné professeur de Chimie organique à la Faculté de Pharmacie de Madrid. Quelques années après il réussit à faire créer nne chaire de Chimie biologique à la Faculté de Pharmacie, chaire dont il devint le titulaire et qu'il conserva jusqu'à l'année de sa retraite. Il fut successivement doyen de la Faculté de Pharmacie, recteur de l'Université de Madrid, Président de la Section de Thérapeutique et de Pharmacologie de l'Académie Royale de Médecine, Président de la Section de chimie à l'Académie des Sciences, puis Président de l'Académie des Sciences elle-même, Président du célèbre Club de l'Atheneo de Madrid, Président ou Membre important de la plupart des Sociétés savantes ou professionnelles espagnoles. Enfin il fut sénateur de Grenade, puis Sénateur à vie et Inspecteur général de la pharmacie militaire.

Mais ce qui donne au Professeur Carracido une place tout à tait à part c'est l'étendue de ses connaissances qui lui ont permis d'appliquer son activité dans les branches les plus variées. M. Carracido était sans doute un des meilleurs orateurs politiques de l'Espagne. Son talent oratoire s'était déjà manifesté alors que, tout jeune, simple étudiant, il prononça un discours à Grenade au nom de ses camarades.

M. Carracido s'était fait une place à part dans le monde scientifique espagnol comme littérateur, historien et philosophe. Il a collaboré à de grands journaux politiques et il a écrit de remarquables études historiques et critiques sur la science espagnole, sur la conception de la démocratie, la réorganisation des Universités, le Darwinisme, et même sur la peinture et la littérature pure.

Ses travaux scientifiques ont surtout porté sur des problèmes de Chimie biologique, mais ce n'est pas ici le lieu d'en donner la liste.

M. le Professeur Carracido était un homme d'une parfaite courtoisie. Originaire de la Galicie, qui est en quelque sorte la Normandie de l'Espagne, il avait toute la finesse et la science diplomatique des Normands.

M. Carracido avait été très touché par l'invitation qui lui avait été adressée par la Société chimique de France de faire une Conférence à Paris; malgré son grand âge et l'état précaire de sa santé il accepta l'invitation avec empressement. Nul de nous n'a oublié la belle Conférence qn'il nous fit le 14 juin 1926 sur la transformation biochimiqae des matières protéiques, conférence semée d'idées originales et qui fut en quelque sorte son chant du cygne. M. Carracido était, comme je l'ai dit, Membre d'honneur de la Soeiété chimique de France et Commandeur de la Légion d'honneur.

Je crois être votre interprète en adressant à sa famille, à la Société chimique espagnole et à l'Académie royale de Madrid l'expression de nos sincères condoléances, et du regret que nous a causé la mort de cet homme illustre et séduisant.

Sur le dosage du sodium à l'état d'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium.

M. Ernest Kahane a montré dans une précédente communication que l'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium cristal-

lise avec 6 molécules d'eau et non avec 9 molécules d'eau comme cela était admis jusqu'à présent. Ce sel ne perd pas son eau de cristallisation par dessiccation à 110°, ce qui constitue une importante cause d'erreurs par excès dans le dosage du sodium préconisé par M. Blanchetière. Cette cause d'erreurs est partiellement compensée, d'une façon fortuite, par le fait que la précipitation n'est pas complète dans le temps prescrit, et cela a permis à certains auteurs d'obtenir d'assez bons résultats par le procédé Blanchetière.

Pour réaliser un dosage correct, M. Kahane a été obligé de recourir à un réactif précipitant hydro-alcoolique, contenant par litre :

Acétate d'Uranyle	32	gr.
Acétate de magnésium.	100	
Acide acétique	20	cc.
Alcool 90°	550	
Eau distillée q. s. pour	1000	

Ce réactif précipite le sodium à l'état d'un acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium à 9 H^2O, bien distinct du sel précédent. La précipitation est totale en une 1/2 heure, à condition d'employer au moins $2^{cc},5$ de réactif par cc. de liqueur sodique et par mgr. de sodium. Le lavage se fait d'abord par le réactif précipitant, puis par l'alcool à 90°. Le précipité peut être, soit pesé après dessiccation, soit calciné et pesé, soit dissous dans l'eau après départ de l'alcool et réduit par l'aluminium en milieu sulfurique et au B.-M.

Les coefficients analytiques sont les suivants :

1 gr. de ppté	desséché	correspond	à	$0^{gr},01482$ Na
1 gr. —	calciné	—	à	$0^{gr},02524$
1 cc. MnO^4K	$n/10$	—	à	$0^{gr},000383$

Le dosage pondéral donne lieu à des erreurs inférieures au demi centième. La technique analytique proposée ne paraît pas présenter de cause d'erreurs systématiques et la moyenne de plusieurs résultats ne s'écarte du chiffre théorique que dans la mesure où l'approximation des prélèvements et des pesées le laisse prévoir.

Le dosage volumétrique donne de très bons résultats : les erreurs sont de l'ordre de 1 0/0.

La réforme de la nomenclature de Chimie minérale.

M. Delépine commente son rapport, qui sera publié au *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 17 FÉVRIER 1928.

Présidence de M. GAULT, *président*.

MM. A. LUMIÈRE et SEYEWETZ ont recherché comment sont modifiées les propriétés développatrices de la paraphénylène-diamine et du paramidophénol quand on substitue dans les fonctions aminées de ces composés non seulement des groupements phénylés qui créent ainsi dans la molécule un deuxième noyau aromatique, mais aussi des radicaux phénylés renfermant des substitutions aminées et phénoliques capable de former elles-mêmes de nouvelles fonctions développatrices. Ces composés sont des dérivés de la paroxy- et de la paramidophénylamine et des leucobases des indamines et des indophénols dont un certain nombre ont déjà été étudiés par DELSAME.

Les auteurs ont également examiné si les propriétés développatrices de ces composés subsistent lorsque les deux noyaux de la diphénylamine sont soudés en ortho de la fonction amine secondaire par un atome de soufre d'oxygène ou d'azote, les composés qui en dérivent étant respectivement les leucobases des colorants classés sous le nom de thiazines (soufre) oxazines (oxygène) et azines (azote).

Cette étude a conduit les auteurs aux conclusions suivantes :

1° Les substitutions phénylées (de même que les substitutions alcoylées) dans un groupe aminé de la paraphénylènediamine ou du paramidophénol, en formant des dérivés paraminés ou parahydroxylés de la diphénylamine ne détruisent pas les propriétés développatrices de ces composés, mais les atténuent.

2° L'introduction de groupes NH^2 ou OH dans ces radicaux phényliques tout en créant de nouvelles fonctions développatrices n'augmente pas d'une façon appréciable l'énergie révélatrice du composé initial.

3° Une deuxième soudure des groupes phénylés de la phénylparaphénylène-diamine en ortho du groupement NH qui relie ces deux noyaux par un atome d'oxygène de soufre ou d'azote en formant ainsi les leucobases des oxazines, des thiazines et des azines détruit les propriétés développatrices du composé initial bien que ces composés soient quinonisables.

MM. A. LUMIÈRE et SEYEWETZ ont étudie les propriétés développatrices des métadérivés. Ces dérivés des diphénols-diamines et aminophénols ont été considérés longtemps comme dépourvus de propriétés développatrices, on se basait, en effet, sur l'absence de ces propriétés dans la résorcine, l'orcine, la métaphénylènediamine et le métamidophénol.

Homolka a montré que l'absence de propriétés développatrices avec la résorcine était due vraisemblablement à la facilité avec laquelle cette substance se tautomérise en donnant une dicétone suivant le schéma :

```
        C-OH                          CO
       /    \                         |
    CH        CH                  CH²/  \CH²
    |         ||         ->          |    |
    CH        C-OH                CH     CO
       \    /                       \\  /
        CH                           CH
```

A l'appui de son hypothèse il a montré que la mésorésorcine, qui renferme des groupes CH^3 substitués sur les sommets voisins des groupes OH et dans laquelle la tautomérisation n'est plus possible, possède des propriétés développatrices.

Toutefois cette démonstration s'était limitée à ce cas particulier et n'avait pas été étendue ni à la métadiamine ni au métamidophénol qui sont dépourvus de propriétés révélatrices.

Les auteurs ont préparé ces produits ainsi que la mésorcine à partir du dinitromésitylène et ont constaté que la mésorcine seule a des propriétés développatrices, les deux autres en sont dépourvus. Il convient donc de formuler quelque réserve sur l'hypothèse de Homolka concernant la résorcine.

MM. Grignard et Dœuvre ont utilisé l'ozone pour étudier la position de la double liaison dans divers composés terpéniques acycliques non saturés.

Ils ont constaté que le *d*-citronnellal de l'essence de citronnelle de Java est constitué par un mélange d'isomères répondant aux deux formes suivantes :

```
(I)     CH²=C-CH²-CH²-CH²-CH-CH²-CHO    20 0/0
            |             |
            CH³           CH³

(II)    CH³-C=CH-CH²-CH²-CH-CH²-CHO     75 0/0
            |             |
            CH³           CH³
```

L'ozonisation a été effectuée en employant comme solvant CCl^4 ou la pyridine. L'acide acétique aqueux ne peut être utilisé car il donne lieu à une cyclisation partielle avec formation d'éther acétique du menthoglycol.

Le *d*-citronnellol résultant de la réduction du *d*-citronnellal par C^2H^5OMgCl (Meerwein et Schmidt) donne un allophanate fondant à 105-106° et est un mélange d'isomères : forme I 18 0/0, forme II 81 0/0.

L'acétate d'énolcitronnellal préparé par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de Na sur le *d*-citronnellal (Semmler, Dn-

pont et Labaume) est un composé lévogyre qui, réduit par le sodium et l'éther humide, conduit au citronnellol dextrogyre. Cet alcool est un mélange d'isomères : forme I 22 0/0, forme II 76 0/0.

Les auteurs ont préparé, en outre, le *l*-rhodinol suivant la technique de Barbier et Bouveault à partir de l'essence de géranium Bourbon et en utilisant C^6H^5-COCl. Le rhodinol obtenu donne un allophanate fondant à 105-106° et est un mélange d'isomères : forme I 45 0/0, forme II, 52 0/0. Un deuxième traitement, par C^6H^5COCl, n'a pas modifié la proportion des isomères.

La même essence de géranium soumise à l'action de l'anhydride phtalique suivant la méthode de Tiemann a donné un *l*-rhodinol qui contenait les proportions d'isomères suivantes : forme I 25 0/0, forme II 71 0/0.

L'ozonisation des corps étudiés, sauf pour le citronnellal, a été effectuée en milieu hydroacétique.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 28 JANVIER 1928.

MM. Vavon et Peignier ont cherché à voir si l'acide o-hexahydrophtalique *cis* de Baeyer (F. 192°) était susceptible de présenter le pouvoir rotatoire, en le préparant à partir de *son éther monométhylique actif*.

Le phtalate acide de méthyle hydrogéné par le noir de platine donne l'hexahydrophtalate *cis*; celui-ci est dédoublé par son sel de quinine. On a ainsi un éther acide de pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = -6°,67$ ($c = 0,1$ dans l'alcool). *Par saponification on obtient un acide complètement inactif.*

D'autre part la monoamide de l'acide *cis* dédoublée par son sel de quinine et de pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578} = -16°,7$ ($c = 0,02$ dans l'alcool) conduit par chauffage à l'*imide également inactive.*

Ces faits sont en accord avec les essais infructueux de Werner en vue de dédoubler ce même acide et en accord aussi avec la théorie classique de Baeyer qui donne à cet acide et son imide une formule à plan de symétrie.

Par contre, il est un point difficile à interpréter dans cette théorie : c'est l'*existence d'un anhydride propre à l'acide trans*. La formule à centre de symétrie de Sachse permet d'interpréter facilement l'existence de cet anhydride, mais, en revanche, ne rend compte de l'inactivité de l'acide *cis* que si l'on suppose au cycle une mobilité telle que chaque molécule prenne successivement les structures droite et gauche. L'acide serait alors un mélange de 50 0/0 de droit et 50 0/0 de gauche.

M. Mitchovitch au nom de M. Vavon et en son nom expose ce qui suit : on sait que l'hydrogénation de l'o-cyclohexylcyclohexa-

none donne le cyclohexylcyclohexanol *trans* (I) fondant à 53° quand on emploie l'alcool et le sodium, et le cyclohexyclohexanol *cis* (II) fondant à 60° quand on emploie le noir de platine. Or l'action du magnésien du chlorure de cyclohexyle sur l'*o*-chlorocyclohexanol conduit à un 3e alcool (III) fondant à 33°.

Le tableau suivant indique les points de fusion de ces 3 alcools et de leurs dérivés.

	I	II	III
Alcool	60°	53-54°	33°
Phényluréthane	148	132	122
Phatalate acide	126-127	123-124	92-93
p-Nitrobenzoate	112-113	87 et 96-97	49-50
Dinitrobenzoate	122-123	124-125	102-103

La phényluréthane III a déjà été obtenue par M. Bedos à partir de l'alcool liquide formé dans l'action de $C^6H^{11}MgCl$ sur l'oxyde de cyclohexène; cet alcool liquide semble donc être un mélange contenant l'alcool III.

Ces 3 alcools I, II et III, sont bien *3 individus chimiques différents*, comme le montrent les constantes précédentes et aussi les vitesses de saponification de leurs phtalates qui, dans l'alcool à 75 0/0 et à 69°, donnent $K_I = 2,2$, $K_{II} = 0,20$, $K_{III} = 0,16$. De plus par oxydation au mélange chromique les alcools I et II régénèrent la cyclohexylcyclohexanone point de départ, tandis que l'alcool III donne une cétone différente (oximes, semicarbazones différentes) dont la vitesse d'oximation est beaucoup plus faible que celle de la cyclohexylcyclohexanone ordinaire.

Si donc on admet que la réaction du magnésien sur le chlorocyclohexanol s'est faite normalement, c'est-à-dire sans rupture de cycle, ni isomérisation de position, on a 3 *o*-cyclohexylcyclohexanols *soit an de plus que n'en prévoit la théorie de Baeyer*.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux que MM. Godchot et Bedos ont indiqués récemment à propos des o-méthylcyclohexanols.

MM. Vavon et Zaharia, au cours d'une étude des phénols du goudron primaire, on été amenés à rechercher si l'extractibilité à l'éther des phénols, à partir de leur solution alcaline était une propriété générale de la fonction phénol. Des essais portant sur 20 phénols différents montrent que cette propriété est générale.

Voici quelques-uns des résultats obtenus en agitant une solution normale de phénolate de soude avec 2 fois son volume d'éther (les nombres indiquent le pourcentage du phénol extrait) phénol ordinaire 9 — *o*-crésol 21 — *m*-crésol 15 — *p*-crésol 13 — o-propylphénol 68 — *p*-propylphénol 29 — *o*-allylphénol 48 — *p*-allylphénol 21 — di-o-allylphénol 92 — di-orthopropylphénol 97.

L'extractibilité augmente donc quand s'alourdit la molécule et

elle est plus grande pour les phénols o-substitués que pour leurs isomères.

Weindel, dans un travail sur le goudron primaire crut mettre en évidence une nouvelle classe de phénols, les « *e*-phénols », extraits par l'éther à la solution alcaline de la partie phénolique. D'après l'auteur les *e*-phénols ont, à point d'ébullition égal, une densité plus faible, un poids moléculaire plus grand que les *n.e*-phénols et par ébullition retournent partiellement au type *n.e*-phénol. Si l'on se rappelle que les *o*-phénols ont un point d'ébullition plus bas et une densité plus faible que leurs isomères, on peut, avec les données ci-dessus, interpréter aisément les résultats de Weindel sans faire appel à l'existence d'une nouvelle classe de phénols dans le goudron primaire.

MM. Vavon et Flurer ont étudié les α-propylcyclopentanols *cis* et *trans* et leurs éthers. La cyclopentanone est condensée avec l'aldéhyde propylique en présence de soude ou de méthylate de sodium; le cétol est déshydraté par l'acide oxalique et la propylidène-cyclopentanone transformée en cétone saturée par le noir de platine.

La propylcyclopentanone hydrogénée par l'alcool et le sodium donne un mélange d'alcools où domine l'isomère *trans*, hydrogénée par le noir de platine en milieu acétique contenant un peu de HCl, elle fournit un mélange d'où l'on peut isoler l'alcool *cis*.

Les éthers *cis* (phtalates et succinates acides) se saponifient de 2 à 6 fois plus lentement que les éthers *trans*. L'alcool *cis* s'éthérifie plus lentement que l'alcool *trans*, par l'acide acétique en présence d'un peu d'acide sulfurique, mais non par chauffage direct à 100° sous catalyseur.

Ces résultats comparés à ceux qui ont été obtenus précédemment sur les α-isopropylcyclopentauols *cis* et *trans*, montrent que l'empêchement stérique est moindre pour le radical propyle que pour le radical isopropyle.

Essai de dosage des polyalcools. — M. Malaprade a étudié l'action à froid sur l'acide periodique des polyalcools de C^2 à C^6 : glycol, glycérine, érythrite, adonite, mannite :

1° Tous ces polyalcools ajoutés en quantité suffisante à l'acide periodique en solution aqueuse (M/5 environ) le réduisent entièrement à l'état d'acide iodique, suivant : $IO^4H \rightarrow IO^3H + O$, l'O étant pris par le réducteur. Application : dosage de IO^{4-} à côté de IO^{3-} ;

2° Quand l'acide periodique est en excès, la quantité d'acide periodique réduite est proportionnelle à la quantité de réducteur introduite.

Nous avons mesuré les coefficients de proportionnalité.

Application. — Dosage des polyalcools en solution aqueuse ;

3° Le glycol est oxydé avec production d'aldéhyde uniquement; les homologues supérieurs sont oxydés avec formation d'aldéhyde (nous avons pu reconnaître le formol) et d'acides.

Nous avons mesuré la quantité de -COOH formée. En résumé. Quand l'acide periodique est en excès, ou en quantité juste suffisante pour réagir sur la totalité du polyalcool, les réactions sont les suivantes :

Polyalcool	Nombre de IO^4H réduits	Nombre de -COOH formés
$(CH^2OH)^2$	1	0
$(CH^2OH)^2CHOH$	2	1
$(CH^2OH)^2(CHOH)^2$	3	2
$(CH^2OH)^2(CHOH)^3$	4	3
$(CH^2OH)^2(CHOH)^4$	5	4

Le nombre de -COOH formé diminue quand la quantité de polyalcool croît au delà de la quantité théorique.

Toutes ces réactions ont lieu à froid, en milieu acide, et ne sont pas instantanées. Il faut au maximum 12 heures pour qu'elles soient terminées.

Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU 28 JANVIER 1928.

Présidence de MM. VOLMAR et BATTEGAY.

E. CORNEC et H. KROMBACH. — *Le système ternaire : Eau-Nitrate de sodium-Nitrate de potassium.*

Depuis la température d'eutexie ternaire (— 19°,1) jusqu'à 105° il ne figure que deux phases solides dans le système ternaire; ce sont le nitrate de sodium pur et le nitrate de potassium pur. A température constante la solubilité de chaque nitrate est augmentée par addition de l'autre.

Au-dessus de 105° les deux nitrates ne peuvent coexister en présence de solutions, il intervient une troisième phase solide formée par des cristaux mixtes pauvres en nitrate de sodium. A 112° ils renferment au plus 13 0/0 de NO^3Na. Cette série de cristaux mixtes se rattache à la variété de nitrate de potassium stable au-dessus de 128°.

A 105° les cristaux mixtes et les deux nitrates sont en équilibre avec une solution; on a vérifié que l'on peut modifier la composition de la solution (addition de ClNa) sans déplacer la température d'équilibre.

Les auteurs présentent l'appareil qui a permis, à toute température, la filtration sans évaporation et sans variation de température.

E. Cornec et H. Krombach. — *La surface de cristallisation du système : Eau-Sulfate de potassium-Sulfate de sodium.*

Cette surface a été déterminée par des mesures de solubilité faites entre 0° et 100°; elle comprend quatre nappes correspondant aux phases solides : SO^4K^2 ; SO^4Na^2; $SO^4Na^2\,10H^2O$; glasérite.

A 30°,9 on a l'équilibre : Solution; SO^4Na^2; $SO^4Na^2 10H^2O$; glasérite et à 1°,8 l'équilibre : solution; SO^4K^2; $SO^4Na^2 10H^2O$; glasérite.

Pour toutes les températures accessibles sous la pression atmosphérique la glasérite est à solubilité non congruente; vers les hautes températures son domaine est beaucoup plus étendu que celui qui lui était assigné par les mesures antérieures.

Compositions en gr. pour 100 gr. d'eau des solutions saturées. de SO^4K^2 et de glasérite.

	100°	75°	50°	28°	20°	10°	1°,8 (interpolé)
SO^4K^2.....	24,9	21,1	17,1	13,7	12,3	10,5	9,1
SO^4Na^2....	7,30	7,25	7,05	6,57	6,56	6,38	6,2

Sur la décarburation de la fonte par les chlorures alcalins par MM. Hackspill et Schwarz.

M. Portevin a montré qu'un acier chauffé vers 1000° dans un bain de chlorure de potassium perd une notable partie du carbone qu'il renfermait. Il a publié à ce sujet une série très intéressante d'expériences, mais sans formuler d'opinion sur les réactions qui provoquent cette décarburation.

Se basant sur des travaux antérieurs publiés par l'un d'eux en collaboration avec M. Grandadam les auteurs ont pensé que la formation d'un carbure alcalin pouvait être envisagée. Ils ont tout d'abord constaté que du calcium fondu au contact d'une fonte hématite à 2,69 0/0 de C peut la ramener à une teneur voisine de 0,1 0/0 et élimine en outre une notable partie du S et du P. Le sodium produit un effet analogue bien que moins rapide, à la condition d'opérer dans un tube scellé d'acier doux. Si l'on refroidit brusquement le tube et que l'on traite son contenu par l'alcool absolu, l'hydrogène qui se dégage contient une faible proportion de gaz condensables dans l'air liquide. L'analyse de ces gaz a donné : H^2S : 14 0/0, PH^3 : 62 0/0, C^2H^2 : 19 0/0. Ce dernier gaz ne peut provenir que de C^2Na eudothermique instable à 200° mais sans doute stable à haute température.

On peut donc expliquer le départ du carbone de la manière suivante :

$$Fe + 2NaCl \rightleftarrows FeCl^2 + 2Na$$
$$2Na + 2C \rightleftarrows C^2Na^2$$

Ce carbure agit ensuite sur $FeCl^2$ dissous dans un excès de NaCl :

$$FeCl^2 + C^2Na^2 = Fe + 2NaCl + 2C$$

Des expériences sont en cours pour confirmer cette manière d'expliquer les faits.

Contribution à l'étude de l'argon
par M. Max Barthel.

Au cours d'expériences entreprises pour trouver des combinaisons de l'argon analogues à l'hydrate, l'auteur a vérifié la formule de ce dernier.

M. Villard et M. de Forcrand avaient calculé que 1 Ar était combiné à 5 ou 6 H^2O. L'auteur a déterminé directement les quantités d'argon et d'eau qui se combinent sous pression à une température déterminée, cette dernière étant maintenue constante en faisant bouillir de l'éther sous pression réduite. L'expérience prolongée suffisamment donne Ar. 5,9H^2O.

De l'argon a été comprimé sur NH^3 et SO^2 liquides. Il y a des écarts à la loi de Mariotte en ce sens que la pression observée est inférieure à celle que l'on peut calculer. Tout au moins pour les pressions dépassant 50 kg. Les écarts augmentent plus vite que ne le prévoit la loi de Henry.

Sur la condensation des cétimines. Equilibre énamino-iminique.

Les cétimines $R_1-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-R_2$ ont une stabilité qui varie avec la nature des radicaux R_1 et R_2 (1). On constate notamment que si dans l'un des radicaux l'atome de carbone relié au groupement fonctionnel est porteur d'hydrogène la base se condense avec dégagement de gaz ammoniac même à la température ambiante. Le produit résultant de cette condensation que Ch. Moureu et G. Mignonac ont appelé cétisocétimine est formé par la combinaison de 2 mol. de cétimine avec dégagement d'une mol. de NH^3. Dans le cas étudié par eux, ces auteurs ont admis la réaction suivante :

```
     R                 R                       R       R
     |                 |                       |       |
     C=[NH + H²]N-C          = NH³ +           C  N----C
     |                 ||                      |       ||
  R₁-CH²             CH-R₁                  R₁-CH²   CH-R₁
  Cétimine.         Isocétimine.               Cétisocétimine.
```

(1) *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1395.

qui conduit à une cétisocétimine dont la structure correspond aux propriétés observées pour ces substances.

M. G. MIGNONAC montre par de nouvelles expériences que cette manière de voir est justifiée.

Pour cela il a déterminé, d'une part, la vitesse de condensation d'une cétimine (phényléthylcétimine, phénylpropylcétimine) et, d'autre part, dans les mêmes conditions, étudie la condensation d'une cétimine stable (diphénylcétimine) avec une isocétimine stable (aniline). Il montre que ces deux réactions sont comparables et sont des réactions équilibrées que l'on peut écrire :

$$C^6H^5-C(=NH)-CH^2-CH^3 + H^2N-C(C^6H^5)=CH-CH^3 \rightleftarrows NH^3 + C^6H^5-C(CH^2-CH^3)=N-C(C^6H^5)=CH-CH^3$$

$$(C^6H^5)^2C=NH + H^2N-C^6H^5 \rightleftarrows NH^3 + (C^6H^5)^2C=N-C^6H^5$$

Dans chaque cas la condensation s'arrête dès que la concentration en ammoniaque atteint une certaine valeur. Ces expériences montrent, en outre, l'existence d'un équilibre imine-énamine comparable à l'équilibre cétone-énol.

MM. VOLMAR et JERMSTAD. — *L'essence absolue de sauge sclarée.*

L'essence absolue de sauge sclarée (Salvia Sclarea L. Labiée), obtenue par la méthode des dissolvants volatils, se présente sous la forme d'un miel épais, jaune grisâtre, à odeur agréable, à réaction légèrement acide, insoluble dans l'eau, soluble dans les principaux dissolvants organiques.

Ses principaux indices sont :

Indice de réfraction	$N_D^{20} = 1.5038$
Densité	0.9826
Point de solidification	35 à 36°
Pouvoir rotatoire spécifique en solution alcoolique)	$\alpha_D^{18} = -4°,12$
Indice d'acidité (en mgr KOH pour 1 gr. d'essence)	4,81
— de saponification (id.)	49,30
— d'éthers (id.)	44,49
— de saponification après acétylation (en mgr KOH pour 1 gr. d'essence)	81,60
— d'acétyle	36,65

L'essence absolue de sauge sclarée ne renferme à côté d'une faible quantité d'acides libres, que des alcools ou des carbures, elle est caractérisée par la présence d'uue proportion considérable d'une substance cristallisée, engluée dans la masse.

Les auteurs en ont lait une analyse aussi complète que possible qui leur a permis d'attribuer à cette essence la composition suivante :

1° De l'acide acétique et des traces d'un acide non saturé libres ;

2° 21,8 0/0 de substances volatiles constituées, à côté d'une faible proportion d'un éther $C^7H^{12}O^2$ d'un acide non saturé, par 80 0/0 d'acétate de linalyle et 20 0/0 de linalol;

3° Une substance ayant les propriétés du cédrène;

4° 42,2 0/0 d'une substance cristallise le *sclaréol* qui fera l'objet d'une étude ultérieure;

5° 28 0/0 d'un alcool sesquiterpénique non cristallisable $C^{15}H^{26}O$.

Ces deux dernières substances ne se retrouvent pas dans l'essence officinale de sauge sclarée et caractérisent l'essence absolue.

Courbe de neutralisation et coefficient-tampon du silicate de sodium.

Mlle Madeleine Gex a étudié la courbe de neutralisation et le coefficient-tampon du silicate de Na. Pour éviter la prise en gel pendant les mesures de p_H, on emploie une solution diluée (3 0/0 en SiO^2). Les p_H sont mesurés à l'électrode de Sb (Vlès, Vellinger) montée en différentiel (Vlès). La courbe de neutralisation a la forme classique en S avec point d'inflexion médian, et n'indique pas de constante p_K. La courbe du coefficient-tampon ne présente aucun maximum, mais un minimum entre p_H 4 et p_H 8, avec valeur sensiblement nulle entre p_H 4 et p_H 6 (comparer à celle obtenue par la neutralisation d'une base forte par un acide fort, c'est-à-dire la courbe de coefficient-tampon de l'eau). Les solutions de p_H compris entre p_H 6 et 8,5 se gélifient en des temps variables, le temps minimum correspondant à un p_H initial de l'ordre de 7,5. Il est important de remarquer que le maximum de gélification ne coïncide pas avec le minimum d'effet-tampon, et n'est donc pas l'équivalent du point isoélectrique d'un colloïde unique; on est donc amené à considérer qu'il y a deux phénomènes superposés : l'un qui est la formation de la silice colloïdale aux dépens du silicate (lequel existe dans les p_H élevés) et qui serait d'autant plus actif que le p_H serait plus bas, l'autre qui est l'instabilisation de cette silice colloïdale (laquelle existe dans les p_H 5) et qui serait d'autant plus accentué que le p_H serait plus fort; il y aurait ainsi un maximum de gélification dans un p_H intermédiaire. Enfin la courbe de neutralisation présente une anomalie (augmentation du p_H avec la quantité d'HCl ajoutée) aux environs de p_H 2; le début de cette anomalie paraît coïncider avec le minimum connu du coefficient d'activité de l'HCl; il est probable que ce point marque le début de l'intervention d'une transformation moléculaire du composé silicique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 39. — Sur le tétraphényléthylène-oxyde (α-benzopinacoline); par Jeanne LÉVY et Roger LAGRAVE.

(21.2.1928.)

Les nombreux essais de préparation d'oxydes d'éthylène effectués dans des séries très diverses par le réactif de Prilesjaieff ont montré la grande généralité de cette méthode. Cependant le fait que certaines doubles liaisons, en particulier celles du stilbène (1), du paraméthylstilbène (2), et celles des cinnamates (3) fixent les unes difficilement, et les autres ne peuvent absorber un atome d'oxygène en présence d'acide perbenzoïque, même en solution très concentrée, nous a conduit à rechercher les causes de cette résistance variable à l'oxydation et à déterminer notamment, dans quelle mesure l'influence de la capacité affinitaire des radicaux fixés sur les carbones intéressés par la liaison éthylénique peut intervenir pour modifier ses propriétés additives. Ces recherches s'imposaient d'autant plus que, à ce point de vue, l'oxydation difficile du stilbène et celles, beaucoup plus aisées, de certains carbures triarylés (4), permettent de conclure que la substitution dans la molécule de stilbène, d'un atome d'hydrogène par un radical phényle exalte dans une certaine mesure la réactivité de la double liaison vis-à-vis du réactif de Prilesjaieff. Il était donc particulièrement intéressant de mettre en évidence l'influence exercée sur cette réactivité par la substitution des 2 atomes d'H disponibles dans la molécule du stilbène. A priori, la vitesse de formation des dérivés bromés relatifs à ces divers carbures laissait peu d'espoir que, dans ce dernier cas, la fixation d'un atome d'oxygène fut aisée. En effet de nombreux exemples nous ont montré que la réactivité des doubles liaisons vis-à-vis du brome et de l'acide perbenzoïque était sensiblement la même ; or, à l'encontre du triphényléthylène le tétraphényléthylène fixe très péniblement cet halogène et il est assez difficile de se rendre compte si la réaction est totale. Nous n'avons donc pas été surpris de constater que, parallèlement ce dernier carbure exige, en ce qui concerne la réaction de Prilesjaieff, une oxydation conduite en solution chloroformique très concentrée et maintenue constamment vers 45°. En opérant ainsi, l'oxydation totale de 4 gr. de carbure demande environ 72 heures, et l'on obtient après le traitement habituel, la quantité sensible-

(1) M. Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 763.
(2) M. Tiffeneau et Jeanne Lévy, *C. R.*, 1927, t. 18, p. 1465.
(3) Boeseken, *Rec. Tr. chim. P.-B.*, 1926, t. 45, p. 838.
(4) Roger Lagrave, *Ann. Phys. Chim.* (10), 1927, t. 7, p. 363.

ment théorique d'un produit cristallisé fusible à 193-194° sur le bain de mercure, auquel l'analyse permet d'attribuer la formule brute : $C^{26}H^{20}O$, et qui peut être considéré avec certitude comme l'oxyde interne du tétraphényléthylène.

De plus, cette synthèse présente un intérêt d'un ordre différent. Elle nous a permis d'identifier cet oxyde au produit désigné le plus souvent par les auteurs sous le nom d'α-benzopinacoline qui résulte de nombreuses réactions de réduction de la benzophénone. Or, les divers chimistes ayant obtenu ce corps, n'ont pu en général, affirmer qu'ils étaient en présence d'un oxyde interne, et cela vraisemblablement parce que, d'une part, cet oxyde se trouve presque toujours mélangé à une certaine proportion de β-benzopinacoline isomère très difficile à éliminer totalement, et que d'autre part, il présente un point de fusion variable suivant le procédé de détermination : (bain d'acide, de mercure, bloc Maquenne) auquel on fait appel (5).

Quoiqu'il en soit, si l'on considère dans l'ordre chronologique les travaux que cette série a suscités, on constate que les premières recherches, faites en 1872 par A. Behr (6) ont conduit directement à l'oxyde pur par la méthode simple de l'oxydation chromique ménagée du tétraphényléthylène en solution acétique (7). Quelques années plus tard, Thörner et Zincke (8) ayant isolé, au moyen de divers procédés de réduction appliqués à la benzophénone, un mélange de deux corps difficilement séparables et auxquels la même formule brute $C^{26}H^{20}O$ paraissait devoir s'appliquer, voulurent comparer directement leurs produits à celui de Behr. A cet effet, ils traitèrent à leur tour le tétraphényléthylène par l'acide chromique, mais ne purent obtenir l'oxyde. Comme ils ne réussirent point d'autre part, à isoler suffisamment de produit pur fusible à 193°, les conclusions qu'ils formulèrent ne réussirent qu'à provoquer de nouvelles recherches. C'est ainsi que, un peu plus tard, Paal (9), reprit la question et obtint un mélange d'oxyde P. F. 193° et de β-benzopinacoline P. F. 179° par réduction de la benzophénone au moyen d'un procédé légèrement différent de celai de Thörner et Zincke. Il put identifier à l'oxyde de Behr le corps à point de fusion élevé qu'il avait isolé. Enfin, Schmidlin et Escher (10) préparèrent une fois de plus l'α-pinacoline avec de très bons rendements par action de l'eau à 100° sur le dichlorure de tétraphényléthylène, et l'étudièrent soigneusement au point de vue chimique. Nous avons répété avec notre produit quelques-uns des nombreux essais effectués par ces auteurs et dans les deux cas, les résultats ont été absolument concordants.

(5) Fait également observé pour la benzopinacone, A. Valeur, *C. R.*, 1904, t. 139, p. 180.

(6) A. Behr, *D. ch. G.*, 1872, t. 5, p. 277.

(7) Répétant l'expérience de cet auteur, nous avons pu nous assurer que le produit obtenu était identique à l'oxyde préparé selon le procédé de Prilesjaieff.

(8) Thörner et Zincke, *D. ch. G.*, 1878, t. 11, p. 68 et 1396.

(9) Paal, *D. ch. G.*, 1884, t. 17, p. 911.

(10) Schmildin et Escher, *D. ch. G.*, 1910, t. 43, p. 1153, 1158.

En résumé :

1° L'acide perbenzoïque est susceptible, dans certaines conditions de température et de concentration, de céder de l'oxygène à des carbures éthyléniques aromatiques à poids moléculaire élevé, et de donner lieu à des réactions totales. Indépendamment de toute considération de poids moléculaire, la réactivité des doubles liaisons vis-à-vis de ce réactif paraît dépendre dans une large mesure dú caractère symétrique ou asymétrique de la molécule soumise à l'oxydation. Les molécules à caractère symétrique, telles que : stilbène, tétraphényléthylène, etc. passent plus difficilement à l'état d'oxyde que les autres ;

2° L'oxyde de tétraphényléthylène préparé par la méthode de Prilesjaieff est identique à l'anhydride de la benzopinacone désigné sous le nom d'α-benzopinacoline, F. 193-194°, obtenu par les diverses synthèses dont nous venons d'exposer les résultats essentiels. Cet oxyde se transforme sous l'influence d'agents acides en produit cétonique identifié avec la β-benzopinacoline F. 179°.

Partie expérimentale.

Préparation du tétraphényléthylène. — Pour préparer ce carbure, un procédé simple consiste à déshydrater par le chlorure d'acétyle le carbinol correspondant. Malheureusement, il est difficile d'obtenir cet alcool avec de bons rendements en utilisant la méthode indiquée par Orékhoff (11) et qui repose sur la réaction :

$$(C^6H^5)^2\text{-}CHCOC^6H^5 + C^6H^5MgBr \rightarrow (C^6H^5)^2\text{-}CHCOH(C^6H^5)^2$$

De même, si l'on fait appél à l'action du chlorure de magnésium-benzhydryle sur la benzophénone :

$$(C^6H^5)^2\text{-}CO + (C^6H^5)^2CHMgCl \rightarrow (C^6H^5)^2\text{-}COHCH(C^6H^5)^2$$

on constate que la proportion d'alcool tertiaire formée est encore plus faible. En effet, quand on fait réagir le chlorure de benzhydryle (12) sur le magnésium au sein de l'éther anhydre, il se produit une vive réaction et simultanément il précipite une masse cristalline qui, essorée et recristallisée dans le benzène à chaud, fond à 209°, est identique avec le tétraphényl-1.1.2.2-éthane obtenu d'autre part par action du sodium sur le chlorure de benzhydryle en solution benzénique (13). On se trouve donc en présence d'une réaction de doublement tout à fait analogue à celle que L. Bert (14) signale pour le bromure correspondant :

$$2(C^6H^5)^2\text{-}CHBr + Mg \rightarrow MgBr^2 + (C^6H^5)^2\text{-}CHCH(C^6H^5)^2$$

(11) Orékhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. 25, p. 188.
(12) Engler et Bethge, *D. ch. G.*, 1874, t. 7, p. 1228.
(13) Engler, *D. ch. G.*, 1878, t. 11, p. 927.
(14) L. Bert, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 324.

En présence de ces faits, nous avons cherché dans une autre voie, et nous allons décrire rapidement le procédé de préparation auquel nous nous sommes arrêté, procédé qui présente le double avantage d'être rapide et de donner de bons rendements.

1° On commence par préparer de la tétraphényl-1.1.2-éthanone-2 (β-benzopinacoline) par la méthode de Paal (15), en faisant réagir un excès de chlorure d'acétyle sur une solution de benzophénone en présence de poudre de zinc. La réaction est très violente. Il est prudent d'ajouter le chlorure goutte à goutte et de refroidir de temps à autre. Dans ces conditions, 60 gr. de benzophénone donnent environ 50 gr. de β-benzopinacoline pure, après deux cristallisations du produit de la réaction dans l'éther acétique.

2° On ajoute ensuite cette cétone à une solution éthérée de bromure de magnésium-éthyle, en ayant soin de prendre 2 mol. 1/4 d'organomagnésien pour 1 mol. de β-benzopinacoline. La réaction est assez vive. On termine en chauffant une heure au B.-M., puis on décompose à la façon habituelle. On isole ainsi la quantité sensiblement théorique du tétraphényl-1.1.2.2-éthanol-2 (16) fusible à 153°, résultant d'un réduction du produit cétonique (17).

$$(C^6H^5)^3\text{-C-COC}^6H^5 + 2C^2H^5MgBr \longrightarrow$$

$$(C^6H^5)^3\text{-}\underset{\underset{\displaystyle OMgBr}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle MgBr}{|}}{C}}\text{-C-C}^6H^5 \xrightarrow{+2H^2O} (C^6H^5)^3\text{-C-CHOHC}^6H^5$$

3° L'alcool secondaire ainsi préparé est traité par un excès de chlorure d'acétyle On termine par un chauffage de une heure environ au B.-M., puis on décompose comme à l'ordinaire.

On obtient ainsi par transposition rétropinacolique un carbure brut qui, recristallisé dans le benzène chaud, se présente sous la forme de petits cristaux brillants fusibles à 221°.

Préparation de l'oxyde de tétraphényléthylène. — A une solution chloroformique concentrée d'acide perbenzoïque susceptible de fournir $0^{gr},30$ d'oxygène actif, on ajoute 4 gr. de tétraphényléthylène dissous dans 50 cc. de chloroforme et l'on maintient la température du mélange aux environs de 40°. Lorsque l'oxydation est terminée, on isole après le traitement habituel, un produit qui recristallisé dans l'alcool bouillant est constitué par de fines aiguilles fusibles sur le mercure à 193-194° et au bain d'acide à 198-199°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1165$; CO^2, 0,3835 ; H^2O, 0,66. — Trouvé : C 0/0. 89,7 ; H 0/0, 6,29. — Calculé pour $C^{26}H^{20}O$: C 0/0. 90,69 ; H 0/0, 5,8.

(15) Paal, *loc. cit.* Kishner, *Journ. Soc. chim. russe*, 1910, t. **42**, p. 1236, obtient également cette cétone par réduction de la benzophénone à chaud en présence d'étain et d'HCl concentré. Toutefois les rendements sont très inférieurs à ceux auxquels conduit la méthode de Paal.

(16) Delacre, *Bull. Ac. R. Belgique*, (3), t. **20**, p. 109 et suiv.

(17) A. Gorski, *Journ. Soc chim. russe*, 1913, t. **44**, p. 581.

Ce corps a été identifié directement d'une part, avec l'oxyde préparé selon le procédé de Behr par oxydation chromique du tétraphénylléthylène et d'autre part, avec le produit à point de fusion élevée qui se forme dans certaines réactions de réduction de la benzopbénone, en quantités plus ou moins importantes suivant la composition du milieu réducteur et la température à laquelle on opère. A ce propos nous ferons les remarques suivantes :

1° En ce qui concerne la réduction par le chlorure d'acétyle et le zinc (Paal), même en opérant à 0° et avec la quantité théorique de chlorure d'acétyle, nous n'avons jamais pu obtenir une proportion relative d'oxyde supérieure à 10 0/0. En outre, le produit est difficilement séparable de l'excès de β-benzopinacoline isomère.

2° Les meilleurs rendements en oxyde ont été obtenus par le procédé de Thörner et Zincke en laissant tomber goutte à goutte une solution alcoolique de benzophénone à 5 0/0 dans un mélange de poudre de zinc et d'acide chlorhydrique concentré dégageant violemment de l'hydrogène. Dans ce cas, la proportion relative d'oxyde atteint 43 0/0.

Si l'on remplace l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique dilué, le produit de la réaction est tout différent et on obtient exclusivement de la benzopinacone. Ce fait a été signalé par Linneman (18), Thörner et Zincke (19). Toutes ces réactions sont susceptibles de donner 1 à 2 0/0 de tétraphényléthylène. Nous n'avons jamais pu isoler, par contre, de benzhydrol.

(Laboratoire de Pharmacologie, Faculté de médecine.)

N° 40. — Pyrogénation des carbonates magnésiens mixtes. — Méthode de préparation des cétonea;

par M. D. IVANOFF.

(21.2.1928).

Les sels de calcium ou de baryum des acides organiques soumis à la distillation sèche se dédoublent en donnant une cétone et le carbonate du métal correspondant. Par cette réaction classique, analogue à la réaction de Piria et souvent appelée ainsi, ont été préparées presque toutes les cétones. Or, les rendements sont toujours faibles à cause de la très haute température de pyrogénation où une bonne partie de la cétone est détruite.

On pouvait espérer qu'en soumettant à la même opération les carbonates magnésiens mixtes, le groupe — MgX donnerait une plus grande activité à la molécule et permettrait facilement ce dédoublement d'après l'équation :

$$2R\text{-}CO\text{-}MgX = R\text{-}CO\text{-}R + MgX^2 + MgCO^3 \rightarrow MgO + CO^2 \quad (1)$$

D'autre part, le carbonate de magnésium se dissociant à une

(18) LINNEMANN, *Ann. Leib.*, t. 133, p. 26.
(19) THÖRNER et ZINCKE, *D. ch. G.*, 1877, t. 10, p. 1473.

température relativement basse (300°) donnerait naissance à du gaz carbonique qui faciliterait l'élimitation de la cétone.

A partir de ces corps j'ai pu, en effet, préparer à une température beaucoup plus basse, située entre 340-360°, les cétones correspondantes. Le rendement de cette réaction est supérieur à celui obtenu par la méthode classique. La majeure partie des carbonates des magnésiens primaires normaux et ceux des magnésiens arylaliphatiques donnent des résultats satisfaisants et la réaction s'effectue essentiellement d'après l'équation (1). Par contre, les magnésiens aliphatiques secondaires, aromatiques et hydroaromatiques ont donné de mauvais rendements en cétones. Les principaux produits de leur décomposition sont l'hydrocarbure éthylénique correspondant, de l'eau, de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique. Les carbonates magnésiens aromatiques donnent surtout l'hydrocarbure correspondant. D'ailleurs dans ces derniers cas, la distillation sèche des sels de calcium et de baryum donne les mêmes produits.

Pour voir si cette facilité de décomposition est occasionnée par le groupe — MgX, j'ai soumis à la même opération les sels de magnésium des acides orgauiques. Les résultats au point de vue température de décomposition et rendement en cétone sont à peu près les mêmes. Par conséquent les carbonates magnésiens mixtes se comportent dans cette réaction comme de vrais sels de magnésium. La formule symétrique de Jolibois (1) expliquerait mieux cette propriété. Il est donc plus que probable que ces carbonates existent à haute température sous la forme symétrique — $\begin{matrix}R.CO.O\\R.CO.O\end{matrix}>Mg,MgX^2$.

Dans un travail déjà publié (2), j'ai démontré que les magnésiens sous cette forme existent à température ordinaire et même à — 18°.

La réaction exprimée par la formule symétrique serait la suivante :

$$\begin{matrix}R\text{-}CO\text{-}O\\R\text{-}CO\text{-}O\end{matrix}>Mg,MgX^2 = R\text{-}CO\text{-}R + MgX^2 + MgO + CO^2$$

Quant à l'halogène lui-même, il exerce aussi une influence sur la stabilité des carbonates. Ainsi les iodures sont décomposables à plus basse température, puis viennent les bromures et finalement les chlorures.

Cependant, les magnésiens qui se prêtent le mieux à cette opération sont ceux préparés à partir des dérivés chlorés et bromés. Les carbonates des magnésiens primaires chlorés et bromés sont des poudres cristallines et l'élimination de l'éther se fait très facilement. Quant aux carbonates des bromo ou iodomagnésiens secondaires, ils ont une consistance huileuse et lors du départ des dernières portions d'éther ils gonflent et tendent à obstruer le tube abducteur. Heureusement, cet inconvénient se présente dans les cas où la méthode est en défaut et où la cétone prend naissance avec un mauvais rendement.

(1) *C. R.*, 1912, t. 155, p. 353.
(2) *C. R.*, 1927, t. 185, p. 505.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Mode opératoire. a) *Carbonates magnésiens.* — Le magnésien est fait sur 2/10 ou 3/10 de mol. gr. avec 150-200 cc. d'éther. La carbonatation est effectuée à — 20° (mélange réfrigérant de glace et sel) en vase fermé et rapidement de façon à éviter la formation de produits secondaires (3). L'éther est chassé au B.-M. et finalement au bain d'huile. La masse pulvérulente, très hygroscopique, est mise dans un tube de verre entre deux tampons de coton de verre (4). Si quelques particules restent collées aux parois du ballon elles sont détachées avec une petite brosse et transvasées dans le même tube. Ce tube a une longueur d'environ 80 cm. et un diamètre intérieur de 2 cm. L'une des extrémités du tube est fermée avec un bon bouchon de liège, l'autre est étirée en tube étroit qui est entouré d'un petit réfrigérant. Le réfrigérant est relié avec un ballon à tubulure latérale qui sert de récepteur. Ce ballon est plongé dans un mélange réfrigérant, eau, glace ou glace et sel selon les cas. Le tube latéral du ballon est relié à la trompe lorsque la décomposition est effectuée sous pression réduite. Le vide a été employé pour les cétones à point d'ébullition élevé.

Le tube renfermant la poudre est introduit dans un four électrique à résistance ou dans un four à gaz. Le four à gaz peut être réglé aussi bien que le four électrique. La température est mesurée au moyen d'une pince électrique ou d'un thermomètre (5).

En chauffant le tube vers 150-180° l'éther retenu par la poudre s'élimine, puis distille l'hydrocarbure formé d'après la réaction de duplication : $2RX + Mg = R.R + MgX^2$. Cette première portion peut être recueillie à part, ce qui facilite la purification de la cétone. Ce distillat retient presque toujours un peu de cétone formée pendant la carbonatation, d'après la réaction secondaire suivante (6) :

$$R\text{-}CO\text{-}O\text{-}MgX + R\text{-}MgX = R\text{-}CO\text{-}R, MgX^2 + MgO$$

Le commencement de la décomposition des carbonates magnésiens est marqué dans la majorité des cas, par un dégagement de gaz carbonique et la distillation de la cétone commence aussitôt.

La température optimum de la décomposition est fixée par une étude de la vitesse de dégagement du gaz au moyen d'un tube gradué au 1/10 cmc. Sa composition est déterminée avec une burette de Bunte.

(3) IVANOFF, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 291.

(4) Le ballon pour le magnésien, aussi bien que le tube que j'ai employé étaient en verre pyrex, mais le verre ordinaire convient aussi.

(5) La distillation peut être effectuée aussi dans le ballon même où est préparé le magnésien en le chauffant au moyen d'un bain métallique.

(6) IVANOFF, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 442.

La cétone obtenue est purifiée par distillation fractionnée (7). La plupart des cétones ont été caractériseés par leurs semicarbazones.

La masse solide qui reste dans le tube est composée principalement de MgX^2 et MgO. Elle a une couleur blanche ou grisâtre. Au contact de l'eau elle s'échauffe fortement à cause de l'hydratation de l'halogénure de magnésium.

b) *Sels de magnésium des acides organiques.* — Ces sels sont préparés en milieux aqueux ou hydroalcoolique à partir de l'acide et de carbonate de magnésium ou de magnésie fraîchement précipitée. Après évaporation de l'eau, le sel est séché pendant une journée dans une étuve chauffée à 180-200°. Les sels sont pyrogénés dans le même tube en pyrex, mais plusieurs parmi eux, fondent avant la température de décomposition et s'écoulent vers le tube de dégagement (8).

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

(7) Dans le cas d'une décomposition anormale, l'eau formée hydrolyse le sel et la cétone est mélangée avec de l'eau, de l'acide organique et de l'acide halogéné. Avant la distillation, on neutralise les aeides et on sèche sur du chlorure de calcium.

(8) Ils sont plus commodément décomposables dans un ballon chauffé au moyen d'un bain métallique.

TABLEAU

	Cétone	Préparée à partir de :	Température pratique de décomposition	Rendement calculé à partir de R-X employé
1	$CH^3-CO-CH^3$	8/10 mol.-gr. $C^2H^5MgBr + CH^3-CO^2H$	330-50°	5 gr.... 57 0/0
2	—	81 gr. $(CH^3-CO^2)^2Mg$	330-60	7gr,5.... 59
3	$C^2H^5-CO-C^2H^5$	3/10 C^2H^5Br	340-60	9 gr.... 70
4	—	2/10 C^2H^5I	285-305	—
5	—	22 gr. $(C^2H^5-CO^2)^2Mg$	350-70	7gr,5.... 74
6	$C^3H^7-CO-C^3H^7$-*n*	3/10 C^3H^7Br-*n*	330-40	12 gr.... 70
7	$C^4H^9-CO-C^4H^9$-*n*	2/10 C^4H^9Cl-*n*	360-80	9 gr.... 63
8	—	3/10 C^4H^9Br-*n*	330-40	10gr,5 ... 50
9	—	2/10 C^4H^9I-*n*	285-310	—
10	$C^5H^{11}-CO-C^5H^{11}$-iso	3/10 $C^5H^{11}Cl$-iso	390-400	11 gr.... 13
11	—	2/10 $C^5H^{11}Br$-iso	370-90	9 gr.... 35
12	$C^3H^7-CO-C^3H^7$-iso	2/10 C^3H^7-Cl-iso	380-90	1 gr.... 35
13	$C^4H^9-CO-C^4H^9$-iso	2/10 C^4H^9-Br-iso	360	4 gr... 28
14	$\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>CH-CO-CH<\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}$	2/10 $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>CH-Br$	340-50	traces
15	$(C^6H^5-CH^2)^2-CO$	3/10 $C^6H^5-CH^2-Cl$	370	18 gr.... 57
16	—	38 gr. $(C^6H^5-CH^2-CO^2)^2Mg$	370-80	18 gr.... 60
17	$C^6H^{11}-CO-C^6H^{11}$	2,5/10 $C^6H^{11}Br$	390-410	traces
18	$C^6H^5-CO-C^6H^5$	2/10 C^6H^5Br	460-500	1gr,5.... 6
19	—	12 gr. $(C^6H^5-CO^2)^2Mg$	—	2gr,5.... 30
20	$(p-CH^3-C^6H^4)^2-CO$	2/10 $p-CH^3-C^6H^4-Br$	450	traces

On voit d'après ce tableau que le rendement est satisfaisant pour les cétones suivantes : diméthylcétone, diéthylcétone, dipropylcétone-*n*, dibutylcétone-*n*, diisoamylcétone et dibenzylcétone.

Voici, à titre d'exemple, la marche de la décomposition d'un carbonate magnésium normal — 3/10 mol. gr. $C^4H^9CO^2MgBr$-*n*. La vitesse de décomposition par une étude du dégagement du gaz était la suivante :

280°	11 cc./min.	330°	27 cc./min.
300°	20,5 —	340°	41 —
320°	22,5 —		

La composition du gaz obtenu à 340° est 97 0/0 de CO^2 et 2 0/0 d'hydrocarbure éthylénique.

La décomposition des magnésiens secondaires, très anormale, est illustrée par une opération sur 2/10 mol. gr. $\frac{CH^3}{CH^3}{>}CH.CO^2.MgCl$.

		Gaz obtenu à 420°	
370°	2 cc./min.	46,6 0/0	CO^2
390°	5 —	17,2 0/0	hydroc. éthyl.
395°	7,5 —	1,4 0/0	O^2
400°	14,5 —	22 0/0	CO
410°	29 —	12,2 0/0	autres
420°	40 —		

Dans le cas de $C^6H^{11}.CO^2.MgBr$ où l'hydrocarbure éthylénique est liquide, à partir de 2,5/10 mol. gr. il s'est formé 7 gr. de cyclohexène.

Par le tableau suivant on voit que les iodures se décomposent à plus basse température que les bromures. La décomposition commence vers 285° et dans le ballon récepteur se condense la cétone. A partir de 300° (température de dissociation du carbonate de magnésium), il se dégage du gaz carbonique à la vitesse suivante :

C^2H^5-CO^2-MgI		*C^2H^5-CO^2-MgBr*	
300°	20 cc./min.	330°	12 cc./min.
305°	34 —	340°	27 —
310°	78 —	350°	46 —
		360°	57 —

L'essai avec le carbonate du magnésium iodé montre qu'il se forme préalablement le carbonate de magnésium qui se décompose ensuite en magnésie et gaz carbonique.

D'après le tableau suivant il est clair que la décomposition des carbonates magnésiens s'effectue à peu près à la même température que celle des sels ordinaires de magnésium.

CH^3-CO^2-MgBr		*$(CH^3$-$CO^2)^2$-Mg*	
330°	18 cc./min.	340°	30 cc./min.
340°	55 —	350°	60 —

Voici les points de fusion pris sur le bloc Maquenne de quelques sels de magnésium anhydres. Ces sels sont probablement plus ou moins basiques :

Acétate	357°	Valérianate-iso	224°
Propionate-*n*	286°	Benzoate	320°
Butyrate-*n*	275°	Hexahydrobenzoate	192°
Valérianate-*n*	258°		

En résumé les carbonates des chlorures et bromures magnésiens primaires normaux et ceux des magnésiens arylaliphatiques soumis à une distillation sèche se dédoublent à une température relativement basse et donnent les cétones correspondantes avec un rendement satisfaisant.

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 41. — Sur la truxènequinone. Relation génétique entre l'indanedione, la biindone et la truxènequinone. II° note; par Mircea V. IONESCU.

(17.2.1928.)

Des recherches antérieures (1) ont montré que la condensation des aldéhydes aromatiques avec l'indanedione, en solution alcoolique et en présence de la pipéridine, comme catalyseur, mène avec une grande vitesse de réaction à un mélange de quatre dérivés, à savoir : aux arylidène-indanediones (I), aux arylidène-indanedione-biindones (II), aux arylidène-bis-biindones (III) et à la truxènequinone (IV) :

$C^6H^4<(CO)(CO)>C=CH-Ar$

(I)

$C^6H^4<(CO)(CO)>CH-CH(Ar)-HC<(CO)(C)>C^6H^4$, où C=C<(CO)(C^6H^4)>CO

(II)

$C^6H^4<(CO)(CO)>C=...$ CH-CH(Ar)-HC<(CO)(C)>C^6H^4, chaque C=C<(CO)(C^6H^4)>CO

(III)

C^6H^4-C=C<(CO)(C)>C^6H^4 ; OC-C=C<(C)(C^6H^4)>CO

(IV)

Comme nous l'avons déjà montré, tous ces dérivés sont dans une étroite relation génétique, et leur formation est due :

(1) M. Ionescu et St. Secareanu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1927, t. 3, p. 250-284.

a) A la propriété, déjà connue, de l'indanedione de donner, avec es aldéhydes aromatiques, des carbindogénides (2).

b) A la tendance, connue de même, que possède l'indanedione de s'autocondenser et de passer en biindone (3).

c) A la propriété que possède la biindone de se comporter comme une substance à méthylène actif, comme nous l'avons montré dans de nombreux cas (4).

d) A la propriété que possèdent les carbindogénides de donner des produits d'addition avec les substances à méthylène actif (5), par conséquent aussi avec la biindone; il se forme dans ce dernier cas des dérivés d'addition du type II.

e) A la propriété que possèdent les dérivés du type II de laisser substituer, en présence de la pipéridine, le groupement indanedione par un groupement biindone; il se forme dans ce cas des dérivés du type III, comme nous l'avons déjà vu (6).

f) A la propriété que possède la biindone de se comporter comme un véritable carbindogénide (7).

Des données ci-dessus découlent, d'une manière nécessaire, certaines conclusions, qui ont été précisément confirmées par l'expérience :

A) Du moment que les carbindogénides réagissent avec la biindone, on devrait s'attendre à priori à ce que les arylidène-biindones (du type V) additionnent aussi de la biindone, soit d'après *d*, soit d'après *f*, pour donner naissance aux bisbiindone-dérivés du type III (si la réaction se passe d'après *d*), ou aux dérivés asymétriques du type VI (si la réaction se passe d'après *f*) :

```
         O
         ||
         C
C6H4 <       > C=CH-Ar
         C
         ||
         C
O=C  <       > C=O
        C6H4
        (V)

                                CO
                              /    \
                          C6H4      C=CH-Ar
                              \    /
            CO                  C                  CO
C6H4 <          > CH ------ C ------------- HC <       > C6H4
            CO                                  C
                                                ||
                                                C
                                          OC <       > CO
                                               C6H4
                              (VI)
```

(2) W. Wislicenus et A. Kötzle, *A.*, 1889, t. **252**, p. 75; St v. Kostanecky, *B.*, 1897, t. **30**, p. 1183-2130; Nölting et Blum, *B.*, 1901, t. **34**, p. 2467; D. Radulescu et M. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1924, t. **2**, p. 155-186; etc.

(3) Wislicenus et Kötzle, *loc. cit.*; Wislicenus et Reitzenstein, *A.*, 1893, t. **277**, p. 365-372; D. Radulescu et M. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1923, t. 1, p. 566-575.

(4) M. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1926, t. **3**, p. 210-229; et 1927, p. 230-239, 256-284, 381-393.

(5) M. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1925, t. **3**, p. 18-40; 1926, p. 112-128; 1926, p. 210-229; 1927, p. 250-284; 1927, p. 381-393.

(6) M. Ionescu, *Bull. Soc. Sc. Cluj*, 1926, t. **3**, p. 210-229; et 1927, p. 250-284.

(7) M. Ionescu, *D. ch. G.*, 1927, t. 60, p. 1223.

C'est ce que l'expérience confirme; il se forme, en effet, en réaction très nette, des dérivés de la constitution prévue. Ces dérivés correspondent au type VI, pour les raisons suivantes :

a) Ils sont différents de leurs isomères (du type III), déjà connus;

b) Ils donnent avec les alcalis alcooliques des colorations caractéristiques, des indanedione-biindone-dérivés asymétriques du type II et par conséquent de ceux du type VI.

B) D'après *e*, les dérivés du type VI, sous l'action de la biindone et en présence de la pipéridine ou de la pyridiue, devraient être transformés en arylidène-indanedionylidène-bis-biindones correspondantes (du type VII) :

```
                          CO
                         /  \
                    C6H4      C=CH-Ar
          CO             \  /                  CO
C6H4 <        >CH ———— C ————————— HC <          >C6H4
          C                                   C
          ||                                  ||
          C                                   C
OC <           >CO                OC <           >CO
          C6H4                                C6H4
```

(VII)

C'est ce que l'expérience confirme.

C) Par de nouvelles recherches, nous avons montré qu'autant les processus d'addition à la double liaison carbindogénidique, que ceux de substitutions (d'après *e*) sont influencés d'une manière déterminée par la nature du radical aryline, *ar*. Aussi dans ces cas, plus compliqués, les choses se passent de la même manière.

Si l'on condense l'aldéhyde benzoïque avec la biindone, en solution pyridique à froid, on obtient seulement la benzylidène-indanedionylidène-indanedione-biindone (du type VI). Dans les mêmes conditions l'aldéhyde anisique mène à l'anisylidène-indanedionylidène-bis-biindone (du type VII), tandis que la condensation avec le pipéronal s'arrête au vrai indogénide biindonique (du type V).

Naturellement, dans ces essais, on n'a mis en évidence qu'un exemple typique de ces trois possibilités de réaction et cela pour démontrer que la biindone, sauf sa propriété de fonctionner comme substance à méthylène actif, réagit aussi comme un véritable carbindogénide, ce qui jusqu'à présent n'était pas connu.

La totalité de ces données soutient spécialement la conception du mécanisme de la formation de la truxènequinone, à partir exclusivement de la biindone. Ce mécanisme, donné dans un travail antérieur (8), doit correspondre aux étapes intermédiaires VIII et IX :

```
       CO                            CO
C6H4 <    > CH —— C ———— HC <            >C6H4
       CO        /  \            C
             C6H4    CH2         ||
                 \  /            C
                  CO     OC <          >CO
                                 C6H4
                   (VIII)

                                  CO
C6H4—C ============= C <                >C6H4
|       |                     C
CO —— CH2                     ||
                              C
                   OC <              >CO
                              C6H4
                   (IX)
```

(8) Voir la note 7.

Comme nous l'avons déjà vu, parmi les phases intermédiaires VIII et IX, on n'a pu saisir que la phase VIII et cela à l'aide d'un artifice. Le dérivé IX semble se transformer très facilement, par élimination d'eau, eu truxèaequinone de sorte qu'il n'a pu être isolé jusqu'à présent.

De nouvelles recherches, entreprises pour isoler cette phase (IX) aussi, m'ont conduit à la découverte d'un nouveau produit intermédiaire caractéristique. En effet, si l'on considère le processus de transformation du dérivé VIII dans le dérivé IX, par élimination d'indanedione, il est aisé de voir que ce processus peut conduire à deux anhydro-tris-indanedione (plus brièvement tris-indones) stéréoisomères (9) du type IX et X :

```
                  CO                                 CO
                /    \                              /    \
 C6H4—C ====== C      >C6H4      CH2—C ====== C      >C6H4
 |     |        \    /           |    |        \    /
 |     |          C              |    |          C
 |     |          ||             |    |          ||
 CO———CH2         C              CO———C6H4       C
                /    \                          /    \
             CO       >CO                    OC       >CO
                \    /                          \    /
                 C6H4                            C6H4
          (IX)                             (X)
```

Comme le montre sa constitution, le dérivé X, par le fait de la position *trans* du groupement $=CH^2$ par rapport au groupement $=CO$, doit être stable et révéler des propriétés analogues à celles de la biindone.

Or l'expérience montre que si l'on soumet une solution xylénique bouillante de biindone à l'action de la biindone « in statu nascendi » (10), on obtient, avec des rendements d'environ 20 0/0, une substance jaune fondant à 332°, ayant la composition et les propriétés d'une trans-tris-indone (du type X) (11).

Le fait d'avoir isolé aussi ce dérivé démontre, je crois, d'une manière définitive, que la nature du mécanisme de formation de la truxènequinone est telle que je l'ai formulée, tout en établissant la relation génétique entre cette substance, l'indanedione et la biindone.

(9) Le dérivé VIII ayant la possibilité de rotation peut prendre, avant l'élimination de l'indanedione, les deux positions suivantes :

```
                                                                                    C6H4
                                                                                  /      \
                                                                               OC         >CO
                                                                                  \      /
                                                                                     C
                                                                                     ||
       CO                          CO                        CO                      C
     /    \                      /    \                    /    \                  /    \
C6H4       >CH———C———HC            >C6H4    et   C6H4       >CH———C———HC            >C6H4
     \    /       / \        \    /                    \    /       / \        \    /
       CO     H4C6   CH2       C                         CO     H4C6   CH2       CO
                \    /         ||                                 \    /
                  CO           C                                    CO
                             /    \
                          OC       >CO
                             \    /
                              C6H4
```

(10) C'est-à-dire de l'indanedione en solution bouillante pipéridinique.

(11) La même substance a été obtenue, 3 ans auparavant, par M. D. Radulescu, par une autre voie (communication privée).

Partie expérimentale.

I. — *Condensation de l'aldéhyde benzoïque avec la biindone en solution pyridique froide.*

Formation de la benzylidène-indanedionylidène-indanedione-biindone (du type VI).

On agite 5 gr. de biindone pure et 4 gr. d'aldéhyde benzoïque dans un ballon avec 20 cc. de pyridine; on chauffe légèrement pour faciliter la dissolution des composants et on laisse le ballon reposer environ 5 heures. On verse ensuite le produit de la réaction dans l'acide chlorhydrique dilué; la masse brune, qui se dépose sur les parois du verre, décantée et lavée plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique dilué, durcit; celle-ci filtrée, séchée et ensuite bouillie deux fois avec un peu d'alcool, se présente comme une poudre jaune olive. Rt 4 gr. environ.

La substance ainsi isolée est purifiée de la manière suivante : on chauffe à l'ébullition le produit brut de la réaction avec 500 cc. d'acide acétique glacial pendant 30 minutes. On filtre. La solution acétique limpide est concentrée à 50 cc., et ensuite refroidie; il se dépose, après un repos d'environ 4 heures, la benzylidène-indanedionylidène-indanedione-biindone encore impure, qui est filtrée. Par nouvelle dissolution dans 500 cc. d'acide acétique, concentration à 50 cc., léger refroidissement, et filtration immédiate des premières portions déposées, la substance se dépose de sa solution à l'état de pureté parfaite, après un repos d'environ 10 heures. Celle-ci se présente en fines paillettes jaunes brillantes, fondant à 255-256°. Rt en substance pure, 2 gr. environ.

Analyses. — I. Subst., $0^{gr},1018$; CO^2, $0^{gr},3039$; H^2O, $0^{gr},0398$. — Trouvé : C 0/0, 81,20; H 0/0, 4,23. — II. Subst., $0^{gr},1150$; CO^2, $0^{gr},3422$; H^2O, $0^{gr},0415$. Trouvé : C 0/0, 81,15; H 0/0, 4,01. — Calculé pour $C^{43}H^{24}O^{6}$: C 0/0, 81,13; H 0/0, 3,77.

Propriétés. — La substance est insoluble dans l'alcool; sa suspension alcoolique ne s'énolise pas même à l'ébullition, mais elle se dissout dans les alcalis et l'ammoniaque alcoolique avec une coloration cerise caractéristique (lentement à froid, immédiatement à chaud).

II. — *Condensation de l'aldéhyde anisique avec la biindone en solution piridique à froid.*

Formation de l'anisylidène-indanedionylidène-bis-biindone (du type VII).

5 gr. de biindone pure et 4 gr. d'aldéhyde anisique sont mises en réaction comme ci-dessus. Le produit brut de la réaction, isolé

de la même manière est bouilli dans 20 cc. d'acide acétique glacial, ensuite filtré :

a) Sur le filtre reste à l'état insoluble une partie de l'anisylidène-indanedionylidène-bis-biindone, formée dans la réaction, légèrement souillée par de la truxènequinone. Cette substance est purifiée de la manière suivante : On la dissout dans 50 cc. de benzène; la solution benzénique, refroidie et filtrée après un repos d'environ 2 heures (pour la débarrasser des petites traces de truxènequinone), est ensuite concentrée au quart de son volume; elle dépose la substance à l'état de pureté presque parfaite, par refroidissement et repos jusqu'au lendemain.

b) La solution acétique, filtrée, est traitée avec 80 cc. d'alcool, ensuite agitée et laissée reposer jusqu'au lendemain; il se dépose encore une portion du bis-biindone-dérivé, qui est filtré, bouilli avec 20 cc. d'alcool et séché.

Les deux portions du bis-biindone-dérivé, isolées ci-dessus, sont dissoutes dans l'acide acétique bouillant, et la solution acétique limpide, concentrée à 10 cc., refroidie et laissée reposer 1-2 heures, dépose l'anisylidène-indanedionylidène-bis-biindone à l'état d'une masse cristalline jaune d'œuf, pure, qui fond à 242°.

Analyses. — I. Subst., $0^{gr},1024$; CO^2, $0^{gr},2996$; H^2O, $0^{gr},0385$. — Trouvé : C 0/0, 79,78; H 0/0, 4,18. — II. Subst., $0^{gr},1085$; CO^2, $0^{gr},3180$; H^2O, $0^{gr},0406$. — Trouvé : C 0/0, 79,98; H 0/0, 4,15. — Calculé pour $C^{53}H^{28}O^8$: C 0/0, 80,07; H 0/0, 3,78.

Propriétés. — La suspension alcoolique de la substance donne, quand on ajoute un alcali, une coloration bleu indigo (lentement à froid, immédiatement à chaud).

III. — *Condensation du pipéronal avec la biindone en solution pyridique à froid.*

Formation de la pipéronylidène-biindone (du type V).

$5^{gr},5$ de biindone pure et 3 gr. de pipéronal sont condensés comme ci-dessus et le produit brut, qui s'y est formé, est isolé de la même manière. Celui-ci est constitué par le pipéronylidène-biindone et de petites traces de truxènequinone. La pipéronylidène-biindone est purifiée de la manière suivante : le produit brut de la réaction est bouilli avec 20 cc. d'acide acétique glacial, filtré immédiatement et séché. On obtient ainsi $2^{gr},5$ environ de substance presque pure. Celle-ci, par une seule recristallisation du nitrobenzène bouillant, devient parfaitement pure et se présente en fines aiguilles d'un rouge brun, fondant à 267°.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1120$; CO^2,O, $0^{gr},3158$; H^2O, $0^{gr},0380$. — Trouvé : C 0/0, 76,92; H 0/0, 3,96. — Calculé pour $C^{26}H^{14}O^4$: C 0/0, 76,84; H 0/0 3,44.

Cette substance inconnue jusqu'à présent est insoluble dans les alcalis aqueux.

IV. — *Action de l'indanedione sur la biindone en solution xylénique et en présence de la pipéridine.*

Formation de la trans-anhydro-triindanedione (du type X).

A la solution chaude (à 100°) de $2^{gr},8$ de biindone pure en 30 cc. xylène on ajoute une solution bouillante de 3 gr. d'indanedione en 20 cc. benzène et ensuite 5 gouttes de pipéridine ; la solution rouge violet vire immédiatement au vert foncé. On chauffe ensuite au réfrigérant à reflux pendant 30 minutes et on filtre le produit de la réaction.

a) Sur le filtre reste environ $1^{gr},5$ d'un mélange, formé par la tris-indanedione X et la biindone. Ce mélange est séparé de la manière suivante : On porte à l'ébullition les $1^{gr},5$ de mélange avec 4-500 cc. d'acide acétique et on filtre. Il reste sur le filtre environ $0^{gr},7$ de la tris-indanedione, presque pure, comme le montre sa composition centésimale.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1037$; CO^2, $0^{gr},3044$; H^2O, $0^{gr},0370$. — Trouvé : C 0/0, 80,08 ; H 0/0, 3,96. — Calculé pour $C^{27}H^{14}O^4$: C 0/0, 80,59 ; H 0/0, 3,48.

Après une heure de repos, de la solution acétique filtrée et refroidie, il se dépose encore environ $0^{gr},1$ de tris-indanedione pure. Cette substance se présente comme une masse cristalline jaune, fondant à 332-335°.

Analye. — Subst., $0^{gr},0647$; CO^2, $0^{gr},1916$; H^2O, $0^{gr},0234$. — Trouvé : C 0/0, 80,76 ; H 0/0, 4,03. — Calculé pour $C^{27}H^{14}O^4$: C 0/0, 80,59 ; H 0/0, 3,48.

La tris-indanedione est très peu soluble dans les dissolvants habituels non acides avec une coloration verte, qui vire au jaune quand on ajoute une goutte d'acide acétique. Elle peut cristalliser de la pyridine ou du nitrobenzène bouillant en fines aiguilles jaune vert. L'ébullition avec la pyridine ou le nitrobenzène n'altère pas la substance.

De la solution acétique, d'où s'est déposée la tris-indanedione, par concentration à 30-40 cc., il se dépose environ $0^{gr},4$ de biindone (P. F. 206°, solubilité rouge violet dans les alcalis).

b) Des eaux-mères bouillantes benzène-xyléniques, filtrées, par refroidissement et en ajoutant quelques gouttes d'acide acétique, il se dépose environ $2^{gr},5$ de biindone, souillée par de la tris-indanedione. Par recristallisation de l'acide acétique, la biindone est obtenue à l'état de pureté (P. F. 206°, solubilité rouge violacé dans les alcalis aqueux).

(Laboratoire de chimie organique
de l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 42. — Sur les aminoalcools dérivés du noyau naphtalénique;

par E. FOURNEAU, M. et Mme TRÉFOUEL.

(11.2.1928.)

Si l'on considère la formule de la quinine, on constate que ce n'est pas autre chose qu'un aminoalcool possédant un noyau quinoléinique d'une part, et quinucléidique (dérivé de la pipéridine) de l'autre. Il nous a semblé qu'il était intéressant d'étudier, sur la malaria, des aminoalcools à poids moléculaire élevé se rapprochant, par ce côté tout au moins, de la quinine. Nous avons été amenés en outre à préparer des aminoalcools plus simples appartenant à la série du benzène et possédant, comme la quinine, une fonction méthoxylée ou bien un noyau pipéridinique. La plupart de ces substances ont été essayées dans la malaria expérimentale par le Dr Legendre (1), en collaboration avec le Prof. Marchoux. Une d'entre elles possède une action évidente sur la malaria, et étant donné qu'il s'agit ici d'une série tout à fait nouvelle, ce fait ne manque pas d'intérêt : il légitime l'espoir que des modifications plus ou moins profondes apportées à la molécule peuvent notablement augmenter l'action. Les travaux sur le 205 et sur les dérivés arsiniques montrent, du reste, combien la moindre différence dans la constitution des corps retentit sur l'action thérapeutique.

Dans le cas des médicaments antimalariques, la principale préoccupation doit être la question du prix de revient. Ce prix est naturellement lié, dans une certaine mesure, à l'efficacité du médicament. On peut en somme résoudre le problème, soit en trouvant un médicament du même prix que la quinine mais beaucoup plus actif, soit un médicament aussi actif que la quinine mais d'un prix beaucoup plus bas. A ce donble point de vue les substances que nous avons préparées laissent jusqu'ici un peu à désirer.

I

DÉRIVÉS DU NAPHTYLPROPANOL

1° *Chlorhydrine du naphtylpropanol.*

207 gr. d'α-bromonaphtalène (2) sont versés d'un seul coup dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et contenant 25 gr. de magnésium recouvert d'éther anhydre. On chauffe au bain-marie et on verse par une ampoule à brome quelques gouttes d'iodure de méthyle. On maintient à l'ébullition pendant toute la durée de la réaction en ajoutant, de temps en temps, un peu d'éther jusqu'à ce que le magnésium soit dissous. Abandonner une demi-journée. Par refroidissement le composé magnésien cristallise. Dans la solution

(1) F. M. A. Legendre, J. M. Alvarez Cienfuegos, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 1927, t. **20**, p. 456.
(2) *Organic Syntheses*, vol. **1**, p. 35.

chaude ajouter, goutte à goutte, 180 gr. d'épichlorhydrine, ce qui entretient l'ébullition. La masse s'épaissit et on chauffe encore une heure. Reprendre par de l'eau glacée la masse presque solide. Ajouter de l'éther et de l'acide chlorhydrique en refroidissant puis extraire la chlorhydrine à la manière habituelle. Après deux fractionnements on obtient environ 100 gr. de chlorhydrine bouillant à 210° sous 25 mm. Cette chlorhydrine a été condensée avec la diméthyiamine, la diéthylamine, la diamylamine et la pipéridine.

Ces condensations peuvent aussi se faire avec l'oxyde d'éthylène $C^{10}H^7.CH^2.\underset{\diagdown O \diagup}{CH.CH^2}$ que l'on obtient de la manière suivante : Chlorhydrine de naphtylpropanol, 22 gr., alcool absoln, 50 cc. Ajouter à cette solution un mélange de lessive de soude concentrée, 10 cc. alcool, 10 cc. Agiter. Abandonner 1/2 h. L'oxyde d'éthylène, peu soluble dans l'alcool, se sépare en partie sous forme d'huile englobant le précipité de chlorure de sodium. Reprendre par de l'eau. Distiller. F. = 186° sous 15 mm. Très bons rendements.

a) Diméthylaminonaphtylpropanol $C^{10}H^7CH^2.CHOH.CH^2.N{<}^{CH^3}_{CH^3}$. — Chauffer 48 gr. de chlorhydrine avec 320 cc. de diméthyiamine en solution benzénique à 16 0/0 pendnnt 4 h. à 140-150°. Extraire la base à la manière habituelle; elle bout à 216-217° sous 28 mm. Le chlorhydrate recristallise dans l'alcool absolu eu plaquettes fondant à 134°. Il a été essayé sous le n° *481*.

b) Diéthylaminonaphtylpropanol $C^{10}H^7.CH^2.CH(OH).CH^2N{<}^{C^2H^5}_{C^2H^5}$. — Chauffer 22 gr. de chlorhydrine, 22 gr. de diéthylamine et 15 cc. de benzène en tube scellé pendant 4 h. à 140-150°. La base est extraite à la manière habituelle; elle bout à 214° sous 19 mm. Le chlorhydrate recristallise dans l'alcool en plaquettes fondant à 138°. Il a été essayé sous le n° *482*.

c) Diamylaminonaphtylpropanol $C^{10}H^7.CH^2.CH(OH).CH^2.N{<}^{C^5H^{11}}_{C^5H^{11}}$. — Chauffer 22 gr. de chlorhydrine, 47 gr. de diamylamine, en présence de benzène, à 130-150°. $Eb_{22} = 210°$. Le chlorhydrate cristallise dans l'alcool absolu en houpettes de fines aiguilles fondant à 114°. Il a été essayé sous le n° *483*.

d) Pipéridinonaphtylpropanol $C^{10}H^7CH^2.CH(OH).CH^2.N{=}C^5H^{10}$). — La condensation de la chlorhydrine avec la pipéridine fournit une base bouillant à 228° sous 10 mm. Le chlorhydrate fond à 115°. Cette base s'obtient en chauffant 22 gr. de chlorhydrine, 25 gr. de pipéridine et 22 cc. de benzène dans un tube scellé à 140°. Le chlorhydrate a été essayé sous le n° *484*.

Subst., 0gr,1392; ClAg, 0gr,0645. — Cl 0/0 : calculé, 11.60; trouvé, 11.46.

2° *Chlorhydrine du 4-méthoxynaphtylpropanol*

$$C^{10}H^6(OCH^3).CH^2.CH(OH).CH^2Cl.$$

On prépare le dérivé bromé de l'α-méthoxynaphtalène en chauffant ce dernier (102 gr.) en solution dans l'acide acétique (825 gr.)

avec 39 gr. de brome dissous dans 164 cc. d'acide acétique. Le chauffage s'effectue au bain-marie à 80°; un violent dégagement d'acide bromhydrique se manifeste et on abandonne le mélange à lui-même. $Eb_{15} = 178°$. Rendement 110 gr.

(A une température inférieure à 80° on obtient surtout le dérivé bromé en ortho qui ne réagit pas avec le magnésium.)

On opère ensuite, comme dans le cas précédent, en faisant agir l'épichlorhydrine sur le magnésien du bromométhoxynaphtalène. La chlorhydrine distille vers 180° sous 0mm,2. 39 gr. de bromométhoxynaphtalène donnent 20 gr. de chlorhydrine. La chlorhydrine est transformée en oxyde d'éthylène correspondant de la manière suivante : dissoudre 10 gr. de chlorhydrine dans 25 cc. d'alcool absolu; ajouter à la solution un mélange de lessive de sonde concentrée (4 cc.) et d'alcool (4 cc.). Agiter. Abandonner pendant 1/2 h. Il se sépare du chlorure de sodium. Reprendre par l'eau. Extraire à l'éther et distiller. On obtient 6 gr. d'oxyde d'éthylène bouillant à 225° sous 25 mm.

Pipéridino-4-méthoxynaphtylpropanol $C^{10}H^6(OCH^3)CH^4.CHOH.CH^2.N = C^5H^{10}$. 3 gr. de cet oxyde sont additionnés de 1gr,5 de pipéridine. Chauffer au bain-marie pendant 1/2 h. Chasser l'excès de pipéridine au bain d'huile à 140° sous 20 mm., puis distiller sous 0mm,1. $Eb_{0,1} = 200°$. Les rendements sont quantitatifs. Le chlorhydrate cristallise dans l'alcool en aiguilles fondant à 193-194°. Il a été essayé sous le n° *501*.

Subst., 0gr,1832; ClAg, 0gr,0775. — Cl 0/0 : calculé, 10,53; trouvé, 10.46.

II

DÉRIVÉS DU PHÉNYLPROPANOL

1° *Chlorhydrine du phénylpropanol* (3) $C^6H^5.CH^2.CHOH.CH^2Cl$.

157 gr. de bromobenzène, dans un égal volume d'éther anhydre, sont versés peu à peu dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, contenant 25 gr. de magnésium recouvert d'éther anhydre. Abandonner une nuit. Ajouter, goutte à goutte, 92 gr. d'épichlorhydrine dans son volume d'éther anhydre; maintenir la température aux environs de 25°. Abandonner quelques heures et traiter à la manière habituelle. Distiller. Recueillir entre 135 et 155° sous 20 mm. (palier à 145°). La chlorhydrine est transformée en oxyde d'éthylène de la manière suivante : dissoudre 23 gr. de chlorhydrine dans 28 cc. d'alcool absolu ; ajouter à la solution de la lessive de soude concentrée (14 cc.). Agiter. Abandonner pendant une demi-heure. Il se sépare du chlorure de sodium. Reprendre par l'eau, extraire à l'éther et distiller. On obtient 17 gr. d'oxyde d'éthylène bouillant à 113° sous 29 mm.

Pipéridinophénylpropanol $C^6H^5.CH^2.CH(OH)CH^2.N = C^5H^{10}$. — Chauffer l'oxyde de phénylpropène, 6gr,7 avec 4gr,25 de pipéridine, au bain-marie pendant 1/2 h. On obtient 8gr,5 d'une base bouillant

à 172° sous 12 mm., dont le chlorhydrate, recristallisé dans l'alcool absolu, fond à 178-179° et a été essayé sous le n° *490*.

Subst., 0gr,1631; ClAg, 0gr,0897. — Cl 0/0 : calculé, 13.87; trouvé, 13.60.

2° *Chlorhydrine du p-méthoxyphénylpropanol* (3)

$C^6H^4(OCH^3)CH^2.CHOH.CH^2Cl$.

Traiter le magnésien du bromoanisol par l'épichlorhydrine. Chlorhydrine : $Eb_{24} = 188\text{-}190°$. Oxyde d'éthylène correspondant (4) : $Eb_{18} = 145\text{-}150°$.

Pipéridino-p-méthoxyphénylpropanol $C^6H^4(OCH^3).CH^2.CHOH.CH^2N = C^5H^{10}$. — 8gr,5 de pipéridine chauffés avec 16gr,4 d'oxyde donnent 20 gr. de base bouillant à 219° sous 18 mm. Le chlorhydrate a été essayé sous le n° *491*. Il recristallise dans l'alcool absolu en plaquettes hexagonales fondant à 164°.

Subst., 0gr,1961; NO^3Ag N/10, 7 cc. — Cl 0/0 : calculé, 12.41; trouvé, 12.65.

III

DÉRIVÉS DES α ET β-NAPHTOXYPROPANOLS

1° *Oxyde d'α-naphtoxypropène* (5) $C^{10}H^7.O.CH^2.CH.CH^2$.



Condenser 14 gr. d'α-naphtol avec 9gr,5 d'épichlorhydrine en présence de 10 cc. de lessive de soude. L'oxyde bout à 194° sous 16 mm. Rendements : 12 gr.

a) Pipéridino-α-naphtoxypropanol $C^{10}H^7O.CH^2.CHOH.CH^2.N = C^5H^{10}$. Chauffer pendant une heure, au bain-marie, 10 gr. d'oxyde avec 6 gr. de pipéridine. On obtient 10 gr. de base bouillant à 196° sous 0mm,2. Le chlorhydrate cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fondant à 177-178°: il a été essayé sous le n° *502*.

Subst., 0gr,1605; ClAg, 0,0731. — Cl 0/0 : calculé, 11.02; trouvé, 11.26.

b) Diéthylamino-α-naphtoxypropanol $C^{10}H^7.OCH^3.CHOH.CH^2.N(C^2H^5)^2$. — Le dérivé diéthylaminé se prépare en chauffant l'oxyde avec la diéthylamine en solution benzénique à 130°. 18 gr. d'oxyde donnent 22 gr. de base bouillant à 176° sous 0mm,2. Le chlorhydrate fond à 125°; il a été essayé sous le n° *505*.

(3) E. Fourneau et M. Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1907 (4), t. 1, p. 1227.
(4) E. Fourneau et M. Tiffeneau, *C. R.*, t. 140, p. 1595.
(5) Marle, *J. chem. Soc.*, Londres 1912, t. 101, p. 309.

2° *Oxyde* de *β-naphtoxypropène* (6).

On obtient de la même manière le dérivé du β-naphtol. 28 gr. de β-naphtol sont condensés avec 19 gr. d'épichlorhydrine et 20 cc. de lessive de soude qui fournissent 20 gr. d'oxyde bouillant à 200° sous 16 mm., se prenant en masse par refroidissement.

a) *Pipéridino-β-naphtoxypropanol* $C^{10}H^7OCH^2.CHOH.CH^2.N=C^5H^{10}$. — L'aminoalcool pipéridinique bout à 200° sous 0mm,15. Le chlorhydrate, recristallisé dans l'alcool, fond à 172-173°. Il a été essayé sous le n° *508*.

b) *Diéthylamino-β-naphtoxypropanol* $C^{10}H^7OCH^3.CHOH.CH^2.N(C^2H^5)^2$. — Le dérivé diéthylaminé bout à 190° sous 0mm,6 et cristallise à la longue. Le chlorhydrate fond à 162°, il a été essayé sous le n° *507*.

Subst., 0gr,1971; ClAg, 0,0967. — Cl 0/0 : calculé, 12.59; trouvé, 12.18.

N° 43. — Sur les proportions de baryum contenues dans la terre arable; par MM. Gabriel BERTRAND et L. SILBERSTEIN.

(23.2.1928.)

Nous avons expliqué comment nous avions été conduits à rechercher la présence du baryum dans la terre arable et nous avons montré que ce métal alcalino-terreux doit être compris parmi ceux qui entrent dans la composition ordinaire des sols cultivés (1).

Nous nous sommes efforcés depuis, d'en évaluer les proportions: celles-ci ne sont pas seulement spectroscopiques, elles atteignent, comme on le verra plus loin, un ordre de grandeur assez important.

Voici la méthode que nous avons employée pour effectuer le dosage du baryum dans la terre arable: un échantillon de 20 grammes de terre fine, séché à + 100°, est d'abord chauffé au rouge sombre pour détruire les matières organiques; on le triture ensuite au mortier avec 3 fois son poids d'un mélange équimoléculaire de carbonates de potassium et de sodium, on répartit la masse dans deux creusets de nickel de 125 cc. de capacité et l'on chauffe au four à moufle, jusqu'à fusion, que l'on maintient au moins une demi-heure, en remuant de temps en temps avec un gros fil de nickel. Après refroidissement, les creusets et leur contenu sont traités par l'eau distillée, dans une capsule de porcelaine, à la température du bain-marie, jusqu'à désagrégation complète de la matière fondue. On filtre et on lave le précipité pulvérulent, formé surtout de carbonates alcalino-terreux, d'oxydes d'aluminium et de fer, avec une solution de carbonate de sodium au centième. Après

(6) Etabl. Poulenc et E. Fourneau, D. R. P. 228.205.
(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. 43, p. 372.

dessiccation, on brûle le filtre et on traite le précipité dans une capsule de porcelaine, avec de l'acide chlorhydrique On évapore à sec, afin d'insolubiliser la silice restante; on humecte le résidu d'un peu d'acide chlorhydrique, on ajoute de l'eau, filtre et lave la partie insoluble. La liquenr chlorhydrique, contenant la presque totalité du baryum (2), est mise momentanément de côté; la partie insoluble est au contraire séchée et traitée une seconde fois par fusion avec le mélange de carbonates alcalins. La liqueur acide, provenant de cette nouvelle attaque, est jointe à la première, ce qui en porte le volume à 100 ou 125 cc., enfin on ajoute 5 à 10 gouttes d'acide sulfurique au dixième: le précipité de sulfate de baryum ne tarde pas à se former, mais on ne le recueille qu'après deux jours de repos, pendant lesquels on le met plusieurs fois en suspension. Comme nous l'avons mentionné dans notre mémoire précédent, ce précipité n'est pas du sulfate de baryum pur; c'est pourquoi nous l'avons traité, après calcination, par l'acide chlorhydrique, une ou deux fois, selon la méthode décrite (3), avant d'en prendre le poids.

Nous avons obtenu les résultats suivants que nous présentons d'après la teneur croissante des terres en baryum (4):

(2) Et du strontium.

(3) *Bull. Soc. chim* (4), 1928, t. 48, p. 373.

(4) Les échantillons de terre ont été prélevés entre la surface et 30 centimètres de profondeur.

TABLEAU

	SO^4Ba trouvé en milligr.	Ba par kg. en gr.	S correspondant par kg.	S total	S_{Ba} p. 100 de S total
Perrigny, ferme du Verger (Yonne).....................	2,8	0,082	0,019	0,312	6,1
Auxerre, sol d'une aspergerie (Yonne)..................	3,3	0,097	0,023	0,235	10,0
Saint-Chaptes, oligocène (Gard)......................	4,9	0,144	0,034	0,626	5,4
Antlbes, jardin de la villa Thnret (Alpes-Maritimcs)......	7,1	0,209	0,049	0,644	7,6
Institut Pasteur, jardin..............................	7,4	0,218	0,051	5,175	1,0
Angouville, arr. de Falaise (Calvados).................	7,7	0,226	»	»	»
Neuville, arr. de Vire (Calvados).......................	8,6	0,253	0,059	0,571	10,3
Pantchevo (Serbie)...................................	9,0	0,265	»	»	»
Meules, arr. de Lisieux (Calvados)....................	9,3	0,273	»	»	»
Charbuy (Yonne)......................................	9,8	0,288	0,067	0,691	9,7
Lestremeur, micaschiste granulitique (Finistère).........	10,0	0,294	»	»	»
Quimper, champs d'expérience de la station (Finistère)...	10,1	0,297	»	»	»
Demouville (Calvados)................................	11,9	0,350	»	»	»
Perrigny, terre forte (Yonne)..........................	12,5	0,367	0,086	0,226	38,0
Beauvoisin, diluvion alpin (Gard)......................	13,8	0,408	0,095	0,368	26,8
Binnitze (Danemark)..................................	14,1	0,415	»	»	»
Rouvres, arr. de Falaise (Calvados)....................	17,6	0,517	0,121	0,496	24,4
Genolhac, granite désagrégé (Gard)....................	21,4	0,629	»	»	»
Piomelin, micaschiste granulitique (Finistère)...........	23,1	0,679	»	»	»
Loctudy, granulite (Finistère).........................	26,1	0,767	0,179	0,928	19,3
Aquapendente (Italie).................................	28,2	0,829	»	»	»
Langlade, allnvions anciennes (Gard)..................	58,4	1,717	0,401	0,498	80,5

Ainsi, il y a généralement quelques décigrammes de baryum combiné par kilogramme de terre arable et dans un des échantillons sur vingt-deux, pris pour ainsi dire au hasard, que nous avons analysés, il y a jusqu'à 1gr,7 de métal par kilo.

Nous avons calculé pour un certain nombre de terres combien de soufre représenterait ce baryum s'il était tout entier à l'état de sulfate et nous avons comparé les chiffres ainsi obtenus avec les teneurs des mêmes terres en soufre total (5) (trois dernières colonnes du tableau).

Si on admettait que, par suite des réactions physico-chimiques et bactériennes qui s'accomplissent dans le sol, la totalité du baryum se transforme en sulfate, d'autre part, que la presque insolubilité de ce sel suffise à immobiliser pratiquement le soufre qu'il renferme, il résulterait de l'examen du tableau ci-dessus qu'il ne manque pas de terres où il y a assez de baryum pour contrebalancer l'action nutritive de 10 à plus de 35 0/0 du soufre total. Dans la terre de Langlade, ce rapport s'élève même à 80,5 0/0.

Dans la réalité, il n'est pas sûr que le phénomène atteigne ce degré de simplicité : une partie du baryum est peut-être retenue dans les particules des roches originelles sous d'autres formes que celle de sulfate, les plantes utilisent peut-être, dans une certaine mesure, le soufre combiné au baryum, mais ce qui ne semble pas devoir être mis en doute, c'est qu'il y a souvent assez de baryum dans le sol pour exercer un pouvoir inhibiteur notable sur l'absorption du soufre par les racines. Les résultats que nous venons de publier n'établissent pas seulement ce fait dans sa généralité, ils déterminent la limite supérieure à laquelle son importance peut atteindre.

N° 44. — Sur le dosage iodométrique de l'acide phosphoreux, et sur l'emploi du bicarbonate de soude en iodométrie; par M. P. CARRÉ.

(21.2.1928.)

D'après Rupp (1) l'acide phosphoreux peut se doser volumétriquement, avec exactitude, au moyen d'une liqueur d'iode, de la façon suivante :

On met en présence la solution aqueuse d'acide phosphoreux avec un excès de bicarbonate de soude (5 à 15 mol. de bicarbonate par mol. d'acide phosphoreux), puis on ajoute un excès de solution $n/10$ d'iode. Après 1 h. 30 environ de contact, à la température ordinaire, l'oxydation de l'acide phosphoreux est toujours terminée; on titre l'excès d'iode par l'hyposulfite.

L'application de cette méthode ne nous a donné des résultats sensiblement exacts que dans le cas où l'excès d'iode est relative-

(5) Voir au sujet de la teneur des terres en soufre, *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p. 950 et 1380.

(1) Rupp, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 3691.

ment faible (moins de 5 cc. d'iode *n*/10), et la quantité de bicarbonate inférieure à 5 mol. par mol. d'acide phosphoreux.

Exemple : 1° 20 cc. d'une solution d'acide phosphoreux à 9gr,266 par litre, devant exiger, pour être oxydés en acide phosphorique, 45cc,2 de liqueur *n*/10 d'iode ont été additionnés de 100 cc. d'iode *n*/10, et de 40 cc. d'une solution à 5 0/0 de CO^3NaH saturée de gaz carbonique, soit un peu plus de 10 mol. de bicarbonate pour une molécule d'acide phosphoreux. Après 2 heures de contact la décoloration de l'iode en excès est obtenue avec 54cc,4 d'hyposulfite *n*/10 au lieu de 54cc,8 théoriquement nécessaires.

2° 20 cc. de la même solution d'acide phosphoreux ont été additionnés de 50 cc. d'iode *n*/10 et de 20 cc. d'une solution à 5 0/0 de CO^3NaH saturé de gaz carbonique, soit un peu plus de 5 mol. de bicarbonate pour une mol. d'acide phosphoreux. Après 2 heures de contact la décoloration de l'iode en excès est obtenue avec 4cc,7 à 4cc,8 d'hyposulfite. au lieu de 4cc,8.

Rupp ayant effectué ses dosages de contrôle sur des prises d'essai de 5 cc. d'acide phosphoreux (contenant 0gr,1078 de $P(OH)^3$) n'avait pu remarquer de différence.

Afin d'expliquer les écarts constatés dans le dosage iodométrique de l'acide phosphoreux, nous avons été conduit à examiner de nouveau l'action de l'iode sur le bicarbonate de soude.

On admet généralement (2) que l'iode ne réagit pas sur la solution aqueuse de bicarbonate de soude saturée de gaz carbonique contrairement aux observations de Topf (3) et de Forster et Gyr (4).

Les essais suivants confirment les résultats de Topf et de Forster et Gyr et montrent que la réaction de l'iode sur un excès de bicarbonate est la cause des écarts obtenus dans le dosage iodométrique de l'acide phosphoreux.

Si à 25 cc. d'iode *n*/10 on ajoute 20 mol. de bicarbonate de soude (ou de potasse) pour un atome d'iode, la décoloration de la liqueur est toujours obtenue avec moins de 25 cc. d'hyposulfite *n*/10. Pour une même proportion de bicarbonate, relativement à l'iode la différence varie surtout avec la quantité de gaz carbonique libre contenu dans la solution de bicarbonate. Si l'on emploie 84 cc. d'une solution à 5 0/0 de CO^3NaH saturée de gaz carbonique, à froid, la décoloration est obtenue après addition de 23cc,5 de solution d'hyposulfite *n*/10; avec une solution de 4gr,2 de CO^3NaH dans 300 cc. d'eaude Seltz, la décoloration a lieu avec 24cc,6 d'hyposulfite.

La différence, qui est déjà sensible pour 5 mol. de bicarbonate par atome d'iode, surtout lorsqu'on ne se trouve pas en présence d'un grand excès de gaz carbonique libre, est d'autant plus prononcée que l'excès de bicarbonate est plus grand. Et, si l'on acidule après décoloration par l'hyposulfite, il n'y a pas mise en liberté d'iode, ce qui pourrait faire croire qu'il n'y a pas eu réaction de l'iode sur le bicarbonate avec production d'hypoiodite ou d'iodate. Mais si, avant d'ajouter l'hyposulfite, on acidule par l'acide chlor-

(2) Auger, *C. R.*, 1912, t. 154, p. 1806.
(3) Topf, *Zeit. f. anal. Chem.*, 1887, t. 26, p. 163.
(4) Forster et Gyr *Zeit. f. Elektroch.*, 1903, t. 9, p. 1.

hydrique la liqueur d'iode additionnée de bicarbonate, il faut exactement 25 cc. d'hyposulfite $n/10$ pour décolorer 25 cc. d'iode $n/10$.

Pour expliquer ce fait on est obligé d'admettre que l'iode a réagi sur le bicarbonate avec production d'hypoiodite ou d'iodate. Quand on acidule avant d'ajouter l'hyposulfite, l'hypoiodite ou l'iodate est réduit par l'iodure en régénérant la totalité de l'iode. Quand on ajoute directement l'hyposulfite, sans aciduler, cet hypoiodite oxyde l'hyposulfite ou le tétrathionate en sulfate; dans ce cas on retrouve en effet du sulfate dans la solution, tandis que dans les mêmes conditions de précipitation par le chlorure de baryum on ne trouve pas de sulfate dans la solution résultant du mélange de volumes égaux d'iode et d'hyposulfite n/10.

Cette interprétation est en accord avec le fait que la dissolution d'iode dans les alcalis oxyde le tétrathionate et l'hyposulfite avec formation de sulfate et aussi avec le fait que la proportion de l'iodate produit dans l'action de l'iode sur le bicarbonate est d'autant plus élevée que l'excès de bicarbonate est plus grand.

Bougault (5), qui a déjà confirmé les résultats de Topf, fait très justement remarquer que la quantité d'hypoiodite (ou d'iodate) produite par l'action de l'iode sur le bicarbonate est très faible, et n'apparaît notable que par suite d'une destruction constante de l'équilibre : iode + bicarbonate $\rightleftarrows$ hypoiodite + iodure, par l'afflux de l'hyposulfite dans le mélange. Si, en effet, on verse dans l'hyposulfite le mélange d'iode et de bicarbonate, les différences deviennent insignifiantes.

Ces résultats nous ont conduit à modifier légèrement le mode opératoire de Rupp. Il suffit d'aciduler par l'acide chlorhydrique avant de doser l'excès d'iode par l'hyposulfite, pour obtenir des résultats exacts. De plus, lors de l'oxydation de l'acide phosphoreux par l'iode, il faut avoir soin de maintenir en flacon émeri bien bouché, le mélange acide phosphoreux, iode et bicarbonate saturé de gaz carbonique; en vase ouvert le gaz carbonique libre qui s'échappe peu à peu de la solution entraîne des quantités très notables d'iode.

Les mêmes précautions doivent être recommandées dans tous les dosages où l'on doit laisser en contact un excès d'iode avec le bicarbonate, par exemple dans le dosage iodométrique de l'antimoine selon Rohmer (6).

De plus, dans tous les dosages iodométriques comportant l'emploi du bicarbonate de soude, il est bon d'introduire le minimum nécessaire de bicarbonate, et de prendre une solution de bicarbonate saturée de gaz carbonique, sans oublier que le gaz carbonique en s'échappant peut entraîner de l'iode.

Le dosage iodométrique de l'acide phosphoreux est applicable au dosage de l'acide phosphoreux non éthérifié dans les mélanges d'acide libre $P(OH)^3$ et de monoéther phosphoreux $P(OH)^2(OR)$.

(5) BOUGAULT, *Journ. de Pharmacie et de Chimie* (7), 1917, t. 16, p. 33.
(6) ROHMER, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 1565.

Les éthers phosphoreux $P(OH)^2(OR)$ ne sont pas oxydés par l'iode en présence du bicarbonate dans les conditions du dosage.

J'ai déjà montré (7) que le dosage de l'acide phosphoreux libre dans ces mélanges peut se faire par voie alcalimétrique, en se basant sur ce que l'acide phosphoreux est monoacide à l'hélianthine et diacide à la phtaléine, tandis que les monoéthers phosphoreux sont monoacides à l'hélianthine et à la phtaléine.

Nylen (8), en dosant l'acide phosphoreux libre dans les mélanges d'acide et de monoéther phosphoreux par la méthode iodométrique a obtenu des résultats différents de ceux fournis par la méthode alcalimétrique.

En réalité, les deux méthodes donnent les mêmes résultats lorsqu'on a soin de se mettre à l'abri des causes d'erreur du dosage iodométrique de l'acide phosphoreux.

Exemple : 1° 20 cc. d'une solution d'un mélange d'acide phosphoreux et de monoéther de la glycérine exigent :

(*a*) Pour le virage à l'hélianthine..... $24^{cc},6$ de soude $n/10$
(*b*) Pour le virage à la phtaléine..... $45^{cc},2$ de soude $n/10$

ce qui correspond à 4 p. d'éther sur 24,6, soit 16,2 0/0.

2° 20 cc. de la même solution sont additionnés de 50 cc. d'iode $n/10$ et de 40 cc. d'une solution à 5 0/0 de bicarbonate de soude saturée de gaz carbonique. Après 2 heures de contact et acidulation par l'acide chlorhydrique, la décoloration de l'excès d'iode est obtenue avec $8^{cc},8$ d'hyposulfite; soit $41^{cc},2$ d'iode consommé, ce qui correspond à $41,2/2 = 20^{cc},6$ de $P(OH)^3$ $n/10$, soit 24,6-20,6 ou 4 p. d'éther sur 24,6 comme ci-dessus.

N° 45. — Sur le dosage microchimique du calcium ; par F. ROGOZINSKI.

(11.2.1928.)

Parmi la dizaine de méthodes dont dispose l'analyse chimique pour le dosage du calcium, une seule paraît avoir été jusqu'ici adaptée aux conditions du travail microchimique. C'est le procédé selon lequel on précipite le calcium dans la liqueur analysée sous forme d'oxalate. De nombreux auteurs ont étudié cette technique en détail, en y apportant différentes modifications.

Les uns, comme MM. Lieb et Lœwi (1), comme M. Häusler (2) ensuite, pesaient simplement le précipité obtenu, après l'avoir desséché à la température de 100-110°. Ce procédé donne lieu à de graves objections. L'oxalate de calcium précipité peut en effet entraîner par adsorption des substances étrangères qui en augmenteraient nécessairement le poids.

D'autres auteurs ont cherché à éviter cet inconvénient en dissolvant l'oxalate précipité dans de l'acide minéral et en le titrant avec

(7) P. Carré, *C. R.*, 1901, t. 139, p. 882.
(8) Nylen, *D. ch. G.*, 1924, t. 57, p. 1023.

une solution de permanganate de potassium dilnée. En principe, cette technique est excellente ; elle a été exposée en détail dans les mémoires de MM. de Waard (3), Kramer et Tisdall (4), Kramer et Howland (5), Halverson et Bergeim (6), Alport (7). Comme 1 cc de permanganate $n/100$ répond à $0^{mgr},2$ de calcium, on peut atteindre dans le dosage une précision tout à fait satisfaisante.

Cette technique n'est pas cependant exempte de quelques inconvénients. Il faut laver à l'eau l'oxalate de calcium précipité, avant sa dissolution, pour enlever l'excès d'oxalate d'ammonium; or, l'oxalate de calcium n'est pas insoluble dans l'eau pure, ce lavage peut donc causer une erreur en moins dans le résultat de l'analyse (M. Mestrezat) (8). D'autre part, en présence du magnésium, une quantité variable d'oxalate de magnésium peut être entraînée par le précipité, comme l'ont démontré MM. Lemarchand (9) et Fabre et Detrois (10) ; en présence de substances organiques enfin, par exemple dans le sérum, des traces de ces substances peuvent contaminer le précipité, selon MM. Hirth et Klotz (11). Dans un cas comme dans l'autre il y aura une erreur en plus dans le résultat.

Le titrage avec le permanganate centinormal présente lui-même quelques difficultés. La liqueur diluée se décompose facilement et doit être souvent renouvelée ; l'apparition de la coloration rose n'est pas aisée à percevoir d'une manière exacte, le facteur personnel semble entrer ici en jeu. Il n'est donc pas étonnant que plusieurs auteurs aient essayé de remplacer le dosage manganimétrique par le dosage acidimétrique, beaucoup plus commode dans ce cas.

Dans ce but M. Hirth (12) transforme l'oxalate séparé en oxyde de calcium qu'il dissout dans une quantité déterminée d'acide dilué ; il titre ensuite l'excès de l'acide resté libre. MM. Trevan et Bainbridge (13) opèrent d'après le même principe en transformant d'abord l'oxalate de calcium en carbonate.

Toutes les techniques qui viennent d'être indiquées sont, on le voit, longues et minutieuses ; l'accord entre les opinions différentes sur leur efficacité n'est pas encore atteint.

Nous avons entrepris d'effectuer le dosage microchimique du calcinm d'une manière différente, en précipitant cet élément de la solution de ses sels sous forme de sulfate par l'action simultanée de l'acide suifurique et de l'alcool.

Cette méthode, introduite jadis dans l'analyse chimique par Fresenius est, selon les récentes recherches de MM. Congdon, Eddy, Milligan (14) une des meilleures et des plus précises. Son adaptation aux conditions du travail microchimique n'a exigé que quelques modifications peu essentielles.

En pratique, nous effectuons nos dosages de la manière suivante : Des portions de 1 à 2 cc. de la liqueur à analyser sont mesurées à l'aide d'une burette exacte dans de larges et courts tubes d'essais (longueur : 10 cm., diamètre intérieur : $2^{cm},5$, capacité : environ 45 cc.). Nous employons pour ce but des tubes de centrifugeuse. Ils doivent bien entendu être rigoureusement propres : on les lave au mélange sulfo-chromique chaud, à grande eau, à l'eau distillée et on les laisse sécher à l'abri de la poussière. La solution du sel de calcium est additionnée dans le tube d'un centimètre

cube d'acide sulfurique de densité 1.35; le mélange est immédiatement précipité par quatre volumes d'alcool à 96 0/0. Un fort trouble ne tarde pas à apparaître. On couvre les tubes avec des plaques en verre et on les laisse de 12 à 21 heures au repos à la température du laboratoire. Au bout de ce temps on peut s'assurer par l'examen au microscope que le calcium s'est déposé sous la forme de cristaux typiques de gypse.

La séparation du précipité s'opère à l'aide d'un tube filtrant de M. Pregl (15), en observant strictement toutes les précautions usuelles. Le liquide surnageant est d'abord aspiré par un petit siphon, ensuite on fait aspirer le dépôt cristallin. Pour terminer, le tube à précipitation est rincé à trois reprises à l'aide d'une pissette avec de l'alcool à 70 0/0 en petite quantité. Cela suffit en général; si par hasard quelques particules du précipité adhéraient aux parois du verre, on les détacherait avec une petite plume bien rigide. Après l'aspiration complète de l'alcool de lavage, on détache le siphon et on remplit une fois le tube filtrant avec de l'alcool fort (à 96 0/0). La filtration terminée, on procède à la dessiccation du précipité. Dans ce but le tube filtrant, muni d'un filtre à air et relié à une trompe, est placé dans un bloc de M. Pregl, chauffé à 100°. La température ne doit en aucun cas dépasser 105°. On fait sécher pendant 5 minutes le tube, traversé par un vif courant d'air filtré. Nos résultats cités ci-dessous semblent prouver qu'on n'a pas à craindre une déshydration partielle du gypse dans ces conditions. Le tube séché est essuyé soigneusement avec de la flanelle humide et de la peau de chamois; on le pèse après une attente d'au moins quinze minutes sur une balance de Kuhlmann ou bien de Longue.

En se servant alternativement de deux tubes filtrants on parvient sans difficulté de cette manière à exécuter deux dosages de calcium par heure.

On peut se servir du même tube pour toute une série de dosages. Le filtrage ne devient difficile que quand la quantité du précipité rassemblé dépasse 30 ou 40 mgr. Alors seulement on dissout le précipité en faisant traverser le tube à plusieurs reprises par de l'acide sulfurique concentré chaud. Le tube est ensuite lavé à l'eau, à l'alcool et desséché dans le bloc; il est alors prêt pour une nouvelle série de dosages; sa tare ne varie pour ainsi dire presque pas.

En opérant de la manière indiquée on sépare donc le calcium et on le dose sous la forme de gypse hydraté, $CaSO^4.2H^2O$ (poids moléculaire: 172.22).

Nous donnons ci-dessous quelques exemples d'analyse destinés à justifier notre technique.

Une solution-étalon de chlorure de calcium bien pur neutre (Merck) a été d'abord soumise à l'analyse macrochimique. On y dosa le calcium dans deux portions de 50 cc. selon le procédé classique (Treadwell) (16), en le précipitant sous forme d'oxalate; le précipité, calciné au chalumeau, a été pesé comme oxyde. On a trouvé :

$0^{gr},0385$ CaO; $0^{gr},0384$ CaO; moyenne, $0^{gr},03845$ CaO $= 0^{gr},02749$ Ca.

soit, dans un cc., $0^{mgr},5498$ Ca.

Dans deux autres portions de la même solution le calcium a été dosé par la méthode manganimétrique. On a trouvé :

0gr,027584 Ca ; 0gr,027584 Ca ; moyenne, 0gr,027584 Ca
soit, dans un cc., 0mgr,5517 Ca.

La solution analysée contenait donc en moyenne 0mgr,5508 Ca par 1 cc.

Quatre portions de 2 cc. ont été soumises à l'analyse microchimique selon le procédé indiqué, en précipitant par 1 cc. d'acide sulfurique et 12 cc. d'alcool.

Voici le résultat :

4mgr,740 ; 4mgr,755 ; 4mgr,705 ; 4mgr,728 de gypse ; moyenne, 4mgr,732 = 1mgr,1026 Ca
soit, dans un cc., 0mgr,5513 Ca.

Quatre portions de 1 cc. ont été analysées de la même manière, en précipitant par 1 cc. d'acide sulfurique et 8 cc. d'alcool, avec le résultat suivant :

2mgr,324 ; 2mgr,358 ; 2mgr,398 ; 2mgr,310 de gypse ; moyenne, 2mgr,348 = 0mgr,5471 Ca

Enfin, on a analysé quatre portions de 0cc.5 de la solution étalon, en précipitant par 1 cc. d'acide sulfurique et 6 cc. d'alcool. On a trouvé :

1mgr,183 ; 1mgr,202 ; 1mgr160 ; 1mgr,160 de gypse ; moyenne, 1mgr,176 = 0mgr,2743 Ca
soit, dans un cc., 0mgr,5486 Ca.

Nous procédâmes ensuite à l'analyse d'un sel calcique de composition bien déterminée, en utilisant à cette fin le phosphate dicalcique ($CaHPO^4.2H^2O$, poids moléculaire 172.2, Kahlbaum, « zur Analyse »).

0gr,5 de ce sel a été dissous dans l'eau, acidulée par 10 cc. d'acide chlorhydrique à 10 0/0, la solution a été complétée à 250 cc. avec de l'eau dans une fiole jaugée.

Dans des portions de 1 cc. de cette solution, on a trouvé :

2mgr,005 ; 1mgr,990 ; 1mgr,995 ; 2mgr,005 de gypse ; moyenne, 1mgr,999 = 0mgr,4658 Ca
Théorie : Ca 0/0, 23.30 ; trouvé : Ca 0/0, 23.29 ; différence — 0.01 0/0

Trois portions de 1 cc. de la solution du phosphate ont été additionnées de 0cc,5 d'acide chlorhydrique à 10 0/0 chacune. Les mélanges ont été précipités par un cc. d'acide sulfurique et 10 cc. d'alcool :

1mgr,975 ; 1mgr,980 : 2mgr,035 de gypse ; moyenne. 1mgr.997 = 0mgr,4653 Ca
Théorie : Ca 0/0, 23.30 ; trouvé : Ca 0/0, 23.26 ; différence — 0.04 0/0

L'acide chlorhydrique en excès modéré ne semble donc exercer aucune influence nuisible sur la précision du dosage. Pour étudier enfin l'influence que pourrait exercer la présence du magnésium

sur l'exactitude de notre procédé, nous avons préparé une solution de sulfate de magnésium ($MgSO^4.7H^2O$, Kahlbaum, « zur Analyse ») à 10 0/0.

Le magnésium y a été dosé dans des portions de 5 cc., selon le procédé de Schmitz (précipitation à chaud, filtration sur creuset Neubauer-Gooch). On a trouvé :

0gr,2255 $Mg^2P^2O^7$ = 0gr,04933 Mg... }
0gr,2257 $Mg^2P^2O^7$ = 0gr,04938 Mg... } Moyenne. 0gr,04936 Mg

soit dans un cc., 9mgr,87 Mg.

Une partie de cette solution a été diluée au dixième, pour obtenir une solution de sulfate de magnésium à 1 0/0, qui contenait, par conséquent, 0mgr,987 Mg dans 1 cc.

On a dosé le calcium d'abord dans quatre portions, composées de 1 cc. de la solution du phosphate + 1 cc. de la solution du sulfate de Mg à 1 0/0 .On a trouvé :

2mgr,000; 1mgr,960; 2mgr,020; 1mgr,990 de gypse; moyenne, 1mgr,991 = 0mgr,4639 Ca

Théorie : Ca 0/0, 23.30; trouvé : Ca 0/0, 23.19; différence − 0.11 0/0

Dans ce cas, la solution analysée contenait 0mgr,4661 Ca et 0mgr,987 Mg, soit 3.5 Mg environ pour 1 Ca. En présence de ce léger excès de Mg, le résultat de l'analyse a été correct. On a exécuté ensuite le même dosage dans quatre portions, composées de 1 cc. de la solution du phosphate + 1 cc. de la solution du sulfate de Mg à 10 0/0. Voici le résultat :

2mgr,140; 2mgr,120; 2mgr,110; 2mgr,105 de gypse; moyenne, 2mgr,119 = 0mgr,4938 Ca

Théorie : Ca 0/0, 23.30; trouvé : Ca 0/0, 21.69; différence + 1.39 0/0

On voit que même en présence d'un fort excès de magnésium (35 Mg environ pour 1 Ca) la quantité de magnésium entraîné par le précipité a été relativement peu importante.

Des expériences ayant pour but l'application de notre procédé à la séparation du calcium d'avec le magnésium, ainsi qu'aux dosages du calcium dans les liquides et les tissus organiques sont en voie d'exécution et nous nous réservons leur prochaine publication.

Conclusions.

1. En précipitant le calcium dans des solutions de ses sels par l'acide sulfurique et l'alcool et en le pesant sous forme de gypse hydraté, on parvient à doser cet élément dans des prises de substance contenant de 0mgr,27 à 1mgr,10 de calcium avec une précision très satisfaisante.

2. Un excès modéré d'acide chlorhydrique et de sels de magnésium ne semble pas nuire à la précision du dosage. Les sels de magnésium en excès très important n'exercent qu'une influence relativement peu nuisible.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. Lieb et O. Loewi, *Pflüger's Arch.*, 1918, t. **173**. p. 152.
2. H. Häusler, *Zeitschr. anal. Chem.*, 1921, t. **64**, p. 371.
3. D. J. de Waard, *Biochem. Zeitschr.*, 1919, t. **97**, p. 186.
4. B. Kramer et F. F. Tisdall, *Journ. biol. Chem.*, 1921, t. **47**, p. 475.
5. B. Kramer et J. Howland, *Journ. biol. Chem.*, 1920, t. **43**, p. 35.
6. J. O. Halverson et O. Bergeim, *Journ. biol. Chem.*, 1917, t. **32**, p. 159.
7. A. C. Alport, *Biochem. Journ*,, 1924, t. **18**, p. 455.
8. W. Mestrezat, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1923, t. **5**, p. 263.
9. M. Lemarchand, *C. R. Ac. Sc.*, 1925, t. **180**, p. 745.
10. R. Fabre et Detrois, *C. R. Soc. biol.*, 1924, t. **91**, p. 1127.
11. A. Hirth et A. Klotz, *C. R. Soc. biol.*, 1923, t. **88**, p. 1153 ; t. **89**, p. 49.
12. A. Hirth, *C. R. Soc. biol.*, 1923, t. **88**, p. 458.
13. J. W. Trevan et H. W. Bainbridge, *Biochem. Journ.*, 1926, t. **20**, p. 423.
14. L. A. Congdon, W. P. Eddy et E. S. Milligan, *Chem. News*, 1924, t. **128**, p. 244.
15. F. Pregl, La micro-analyse organique quantitative, Paris, 1923.
16. F. P. Treadwell, *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*, 1911, t. **2**, p. 61.

(Cracovie, Université.
Institut de Physiologie et d'Alimentation animale.)

N° 46. — Sur le dosage des alcools; par M. A. VERLEY

(19.2.1928.)

Dans une note publiée (*D. ch. G.*, t. **34**, p. 3534, 1901, Verley et Bolsing), nous avons indiqué une méthode rapide sur le titrage des phénols. Elle est basée sur l'acétylation, par l'anhydride acétique en présence de pyridine, du phénol contenu dans le mélange à analyser.

Si on détermine le titre acidimétrique du mélange acétylant avant et après l'acétylation, on en déduit par différence la quantité d'acide acétique qui a été fixée et quand l'acétylation est complète, on peut calculer exactement la proportion moléculaire correspondante du phénol libre que l'on recherche. La particularité intéressante de cette méthode provient du fait que la présence de la pyridine est sans influence dans la détermination de la quantité d'acide libre dans l'opération du titrage.

Il est évident que le même procédé peut s'adapter également au dosage des alcools. Nous avons constaté d'ailleurs que notre méthode était utilisée dans ce but dans un certain nombre de laboratoires. Nous croyons rendre service en donnant la technique simple et précise que nous utilisons depuis longtemps dans ce but pour la détermination des alcools primaires et secondaires. La simplicité

du procédé est telle qu'un manipulateur exercé peut aisément effectuer 20 à 30 dosages par jour.

A la suite d'un grand nombre d'essais, nous avons reconnu que pour obtenir l'acétylation complète de certains alcools primaires et de la plupart des alcools secondaires, il était nécessaire d'additionner le mélange acétylant d'une certaine proportion de chlorure d'acétyle; ce dernier agissant comme catalyseur éthérifie l'alcool en libérant HCl qui, en présence d'anhydride acétique, régénère le chlorure d'acétyle, suivant l'équation :

$$(CH^3\text{-}CO)^2O + HCl = CH^3\text{-}CO\text{-}Cl + CH^3\text{-}CO\text{-}OH$$

En ce qui concerne les alcools tertiaires, la méthode n'est pas à recommander, l'acétylation étant généralement incomplète et l'alcool tertiaire se déshydratant partiellement, en fournissant un hydrocarbure.

Composition du mélange. — Pyridine, 2 parties, auxquelles on ajoute une partie d'anhydride acétique contenant 5 0/0 de chlorure d'acétyle.

Mode opératoire. — On prélève au moyen d'une pipette 10 cc. de ce mélange que l'on délaie avec de l'eau et on fait couler un nombre de cc. de soude normale nécessaire pour obtenir la neutralisation, en se servant de la phénolphtaléine comme indicateur. Si on conserve le mélange dans un flacon bouché à l'émeri, le dosage se fait une fois pour toutes. On vérifie de temps en temps si le titre n'a pas varié. Ceci fait dans un ballon bien sec on introduit 2 à 3 gr. d'alcool (1/100 de molécule) pesé dans un petit tube de verre, fermé à l'une de ses extrémités, d'environ 4 cm. de longueur, afin qu'il puisse être facilement introduit dans le ballon. On ajoute alors 10 cc. du mélange acétylant et on ferme le ballon avec un bouchon de caoutchouc, muni d'un tube réfrigérant et on porte au bain-marie pendant un certain temps, qui varie selon les alcools et selon la nature de leurs fonctions alcooliques. On laisse refroidir ensuite. On rince soigneusement à l'eau distillée l'intérieur du tube, la surface extérieure du bouchon, le col du ballon puis on neutralise l'acide restant par la soude normale.

Si le virage est net pour le dosage du mélange acétylant seul, il est beaucoup moins sensible après contact avec l'alcool à acétyler. Il faut mettre dans ce cas assez d'indicateur, soit 10/15 gouttes et on arrive aisément à saisir une faible coloration rose.

Calcul des résultats. — Soit le nombre de cc. de soude normale nécessaire pour 10 cc. de mélange, soit n le nombre de cc. de soude normale nécessaire pour neutraliser l'acide après contact avec un poids p d'alcool (énoncé en grammes). Si M est le poids moléculaire de l'alcool envisagé le titre sera donné par la formule :

$$\frac{N - n}{10} \times \frac{M}{p} = 0/0$$

Exemples de calcul. — 1° 10 cc. de mélange acétylant (contenant dans ce cas un excès de pyridine) neutralisent $63^{cc},13$ de soude normale, après chauffage pendant deux heures de 10 cc. de ce

mélange avec 1 gr. d'alcool butylique chimiquement pur, on a coulé $49^{cc},63$ de soude normale, la différence N-*n* donne 13,50. Le poids moléculaire de l'alcool butylique de 74, le pourcentage est donné par la formule :

$$\frac{13,50}{10} \times \frac{74}{1} = 99,9 \ 0/0$$

2° 10 cc. du mélange correspondant à $84^{cc},63$ de soude normale après contact pendant quatre heures avec 2 grammes de menthol pur cristallisé fondant à 35°, on a coulé $71^{cc},80$ de soude normale. La différence 12.83 correspond au menthol acétylé et le titre est donc de :

$$\frac{12,83}{10} \times \frac{136}{2} = 100,05 \ 0/0$$

Durée de contact. — En général il suffit de 1 à 2 heures de chauffage pour les alcools primaires et 2 à 3 heures pour les alcools secondaires. Cependant, pour être assuré de réussir dans tous les cas l'acétylation complète, il faut compter 3 heures pour les alcools primaires et 4 heures pour les alcools secondaires, ainsi qu'il résulte des exemples suivants :

Alcool butylique pur..........	Après	1	heure	99,91
	—	2	heures	99,87
	—	3	—	99,90
Géraniol technique	—	1	heure	74,44
	—	2	heures	79,75
	—	3	—	79,74
Santalol technique............	—	1	heure	82,61
	—	1 h. 1/2		85,58
	—	2	heures	89,27
	—	3	—	95,81
	—	4	—	95,81
Méthylphénylcarbiuol pur fondant à 17°,5	—	2	—	99,91
	—	3	—	100,02
	—	4	—	100,01
Menthol pur fondant à 35°......	—	2	—	94,41
	—	3	—	98,77
	—	4	—	100,05

Erreurs probables. — L'erreur due à la pesée est négligeable si l'on dispose d'une balance sensible à 1/5 de milligramme, mais l'erreur probable provenant de la prise de 10 cc. de mélange acétylant est au contraire bien loin d'être négligeable. En effet, 10 cc. de ce mélange correspondent à 83 cc. de soude normale. Si on fait seulement une erreur de $0^{cc},05$ dans le prélèvement, cette erreur entraîne nne différence de $0^{cc},42$ de soude normale, ce qui donnerait une erreur de 3,27 0/0 dans le dosage du menthol (prise d'essai 2 grammes).

Il est donc nécessaire, pour obtenir des résultats rigoureusement précis, d'opérer toujours :

1° A la même température;

2° Avec la même pipette et que cette dernière ait une tige supérieure très finement calibrée.

Circonstances où la détermination quantitative est impossible. — Il est évident que le dosage d'un alcool ne pourra être exact que si le mélange ne contient pas d'autres substances susceptibles de s'acétyler en même temps. En conséquence, il faudra s'abstenir si le mélange contient un alcool tertiaire, un phénol, une amine primaire ou secondaire, un aldéhyde. Il faut cependant noter que l'acétylation des aldéhyees est toujours très incomplète, un aldéhyde pur ne titrant dans ces conditions que 14/15 0/0. En conséquence, la présence d'un aldéhyde, en petites quantités, dans une huile essentielle ne nuira pas à la précision du dosage.

Il y a également une autre circonstance où la méthode donne des résultats inexacts; c'est dans le cas où l'alcool possède une très grande volatilité. Dans ce cas, bien que le mélange n'entre pas en ébullition à la température du bain-marie, les vapeurs se répandent dans l'atmosphère du ballon, sans subir l'acétylation. Par exemple :

L'alcool	méthylique ne donne que	53.85	0/0
—	éthylique — —	66.5	—
—	isopropylique — —	84.6	—
—	propylique — —	95.2	—
—	isobutylique — —	98.1	—
—	butylique secondaire ne donne que	97.3	—
—	— primaire — —	99.9	—

La méthode n'a donc d'exactitude réelle qu'à partir des pentanols.

En résumé, si l'on a soin de se conformer aux prescriptions très simples que nous venons d'indiquer, on obtient des résultats dont l'exactitude s'approche de 1/500. En outre, cette méthode a l'avantage de n'exiger que de petites quantités de matières et cette considération a souvent son prix, en particulier dans l'industrie des parfums, où l'on opère parfois sur des essences ou des matières premières dont la valeur marchande est considérable.

(Travail fait au Laboratoire des Etablissements Verley, à l'Ile-Saint-Denis (Seine).

RECHERCHES SUR LA CATALYSE SOUS PRESSIONS RÉDUITES

Conférence faite devant la Section lyonnaise de la Société chimique de France, le 19 janvier 1928.

Par M. V. GRIGNARD,

Professeur à l'Université de Lyon, membre de l'Institut.

Monsieur le Président, Mesdames, Messieurs,

Je désire vous entretenir des résultats encore sommaires, mais, je crois, très encourageants, d'une étude dont je m'occupe depuis déjà cinq années; je veux parler de l'hydrogénation catalytique dans le vide, ou, plutôt, sous pressions réduites.

Il ne semble pas, à première vue, que ce sujet soit bien nouveau. Depuis les magnifiques recherches de Sabatier et Senderens (1897), au moyen du nickel et du cuivre réduits, de Fokin et Willstätter, de Paal, de Skita, au moyen du platine ou du palladium colloïdaux et du noir de platine (1906-1910), la catalyse d'hydrogénation par voie sèche et par voie humide a été étudiée de cent façons différentes et dans des circonstances très diverses.

En particulier, on voit, dès le début de ce siècle, différents chimistes préconiser et même breveter l'emploi du vide dans la catalyse en milieu gazeux, mais uniquement pour favoriser la vaporisation de corps peu volatils, comme les graisses, par exemple.

En 1911, Zelinsky, discutant le mécanisme de la réaction de Sabatier et Senderens, émet l'opinion que s'il existe, suivant l'hypothèse généralement adoptée, une combinaison intermédiaire de nickel et d'hydrogène, ces combinaisons doivent, dans le vide, se dissocier plus vite et se former plus difficilement, si bien que l'on peut penser que les conditions pour la réduction catalytique sont moins favorables. Il constate cependant que la réduction de la diméthyl-1-3 cyclohexénone-3-5 ou de l'isophorone, sous des pressions de 70 à 80 mm. et à des températures de 180 à 200°, se poursuit régulièrement et donne un mélange de cétone saturée et d'alcool. Mais il ne tire aucune conclusion pratique de cette observation.

Cependant, dès 1910, Skita et Ritter avaient montré qu'une faible variation de pression pouvait modifier l'allure de la réduction.

La phorone, hydrogénée sous 2 atm. de pression, en présence de

platine colloïdal, donne le diisobutylcarbinol, tandis que sous 1,5 atm. elle donne seulement la diisobutylcétone (1).

Il eût été naturel de penser que notre pression atmosphérique n'étant qu'un point particulier de l'échelle des pressions. il n'y avait aucune raison, à priori, pour que l'hydrogénation ne se continuât pas au dessous de la pression ordinaire, sauf à diminuer d'intensité.

Mais, telle était la force du préjugé qu'on avait même cru lui trouver une base scientifique et qu'en 1914, Brochet proclamait, au début de ses belles recherches avec le nickel mouillé et sous pression, que l'emploi du vide était une erreur, du point de vue théorique, puisqu'il s'agissait de réaliser une réaction avec diminution de volume.

Bouveault avait sans doute obéi, et logiquement d'ailleurs, à cette conception en utilisant le vide, dès 1908, pour faciliter, sur le cuivre, la déshydrogénation catalytique des alcools en aldéhydes. Il désirait ainsi « favoriser le départ de l'hydrogène et restreindre l'influence fâcheuse d'une température élevée sur l'aldéhyde engendré ».

Il n'est pas douteux que, de ce dernier point de vue, l'emploi du vide puisse rendre des services incontestables.

C'est ainsi qu'en 1914, j'ai pu, avec mon cher élève et ami, Ch. Courtot, isoler un corps aussi peu stable que le benzofulvène, en déshydratant catalytiquement le benzofulvanol sur de l'alumine, à 250°, et sous une pression de 15 à 20 millim.

CH — CH^2OH → C = CH^2

Mais il y a un autre point de vue. Si l'on examine la littérature scientifique de la catalyse d'hydrogénation, pour nous en tenir à celle-ci, on s'aperçoit que, dans un grand nombre de cas, quels que soient les artifices employés, le but est dépassé.

C'est ainsi que très fréquemment, il n'est pas possible de réaliser l'hydrogénation d'aldéhydes ou de cétones éthyléniques sans hydrogéner à la fois la double liaison et le groupement fonctionnel, la réaction allant même, parfois, jusqu'à l'hydrocarbure saturé.

On ne peut pas davantage hydrogéner catalytiquement les aldéhydes aromatiques nucléaires sans passer à l'hydrocarbure et même attaquer le noyau.

De même, toutes les réactions catalytiques qui devraient conduire à une amine primaire aboutissent généralement à un mélange d'amines primaire, secondaire et même tertiaire, dans lequel c'est la seconde qui prédomine, etc., etc.

(1) C'est par erreur que cette réduction est indiquée dans l'ouvrage de Sabatier, *La Catalyse*, 1920, p. 205, comme ayant été réalisée sous une pression de 1/2 atmosphère.

C'est en me heurtant à une difficulté analogue que j'ai été amené à entreprendre ces recherches.

Avec mou excellent élève, R. Escourrou, nous avions préparé nue série d'alcools tertiaires éthylénlques, par action des organo-magnésiens sur la méthylhepténone naturelle, et nous nous étions proposé de passer aux alcools saturés correspondants :

$$(CH^3)^2C{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}(OH)\text{-}R \longrightarrow (CH^3)^2CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}(OH)\text{-}R$$

Or, si l'on essaie d'hydrogéner ces alcools sur le nickel sec, il faut opérer à des températures de l'ordre de 180 à 200° et l'on n'obtient que l'hydrocarbure saturé.

Si l'on opère à froid, sur le noir de platine, au sein de l'éther ou de l'alcool, l'hydrogénation marche convenablement pour les deux premiers termes, mais, dès le dérivé propylique, on est arrêté par un phénomène secondaire. L'alcool, préalablement même à l'hydrogénation, subit, dans une forte proportion, la coupure cétonique qui régénère la méthylhepténone et sépare l'hydrocarbure RH; celui-ci, quand il est gazeux, empêchant même l'accès de l'hydrogène dans l'appareil et arrêtant toute hydrogénation.

A la vérité, on s'est préoccupé depuis longtemps d'obvier à ces inconvénients rédhibitoires et on y est arrivé plus ou moins complètement dans un certain nombre de cas. On emploie, par ex., un catalyseur fatigué par un long usage, soit que sa surface active ait diminué, peu à peu, sous l'influence de chauffages répétés, soit qu'il ait subi un léger empoisonnement par de minimes impuretés, apportées par les corps en présence, ou résultant de leur décomposition partielle. On bien on « empoisonne » systématiquement le catalyseur de manière à réduire son activité. soit en lui incorporant un élément étranger, comme l'ont fait Faillebin, ou R. Adams, soit en opérant la catalyse en présence d'un corps convenablement choisi, plus fortement adsorbé que les réagents et qui paralyse ainsi, plus ou moins, la réaction normale. Telle est l'action de la qninoléine sulfurée dans les réductions réalisées par Rosenmund.

Il est cependant possible, apparemment, de modifier l'activité du catalyseur par d'autres moyens.

Deux facteurs semblent pouvoir intervenir directement : la température et la pression.

En fait, lorsqu'il s'agit de réaliser une réaction déterminée, comme l'hydrogénation, on ne dispose de la température que dans des limites généralement assez étroites. Au-dessous d'une certaine valeur, la réduction est pratiquement nulle ; et il suffit souvent de dépasser d'une dizaine de degrés la température optima, pour voir apparaître des réactions secondaires d'une tout autre nature.

L'échelle des pressions est beaucoup plus étendue. L'emploi des hantes pressions a prouvé très largement son efficacité pour réaliser des hydrogénations difficiles et en même temps pour empêcher la décomposition des produits engendrés. Nous en avons de remarquables exemples, non seulement dans les recherches systéma-

tiques d'Ipatief, mais encore dans les belles synthèses industrielles de l'ammoniac et de l'alcool méthylique.

Quant aux pressions réduites, elles paraissaient, comme je l'ai dit, condamnées dans leur principe même, et les quelques tentatives réalisées, témoignant d'une diminution importante de l'activité, avaient achevé de déconsidérer leur emploi (1).

J'ai pensé, au contraire, que cette réduction de l'activité du catalyseur pouvait être mise à profit pour obtenir une sélectivité de la réaction, toutes les fois que celle-ci paraissait susceptible de se produire en plusieurs phases distinctes.

Remarquons d'ailleurs que le principe du « Déplacement de l'Equilibre » que l'on a cru pouvoir invoquer contre ce mode opératoire, n'est pas applicable ici puisque, dans la généralité des cas, l'équilibre n'est pas atteint et l'on ne se trouve pas dans la zone de réversibilité.

C'est ce qu'a fait judicieusement remarquer Swietoslawski quelque temps après le début de mes recherches.

J'ai donc entrepris l'étude systématique de l'hydrogénation catalytique, sous pression réduite, et, jusqu'à présent, avec les concours successifs de deux de mes élèves MM. Escourrou et Mingasson.

Appareil. — Une des difficultés les plus sérieuses que nous ayons rencontrées a été la construction de l'appareil. Nous nous sommes vite rendu compte que, même avec les meilleurs joints de caoutchouc, il était impossible d'éviter, à un moment ou à un autre, de légères rentrées d'air qui paralysaient le catalyseur et faussaient complètement les résultats.

Nous avons donc adopté un appareil tout en verre entièrement soudé, dont le schéma ci-joint me dispensera d'une description trop détaillée.

Le tube laboratoire est placé au centre d'un four électrique tubulaire dont la température est prise dans l'espace intercalaire au moyen d'un thermomètre ou d'une pince thermoélectrique. L'expérience a montré que la masse catalytique est à une température inférieure seulement de 5 à 10° à l'indication thermométrique.

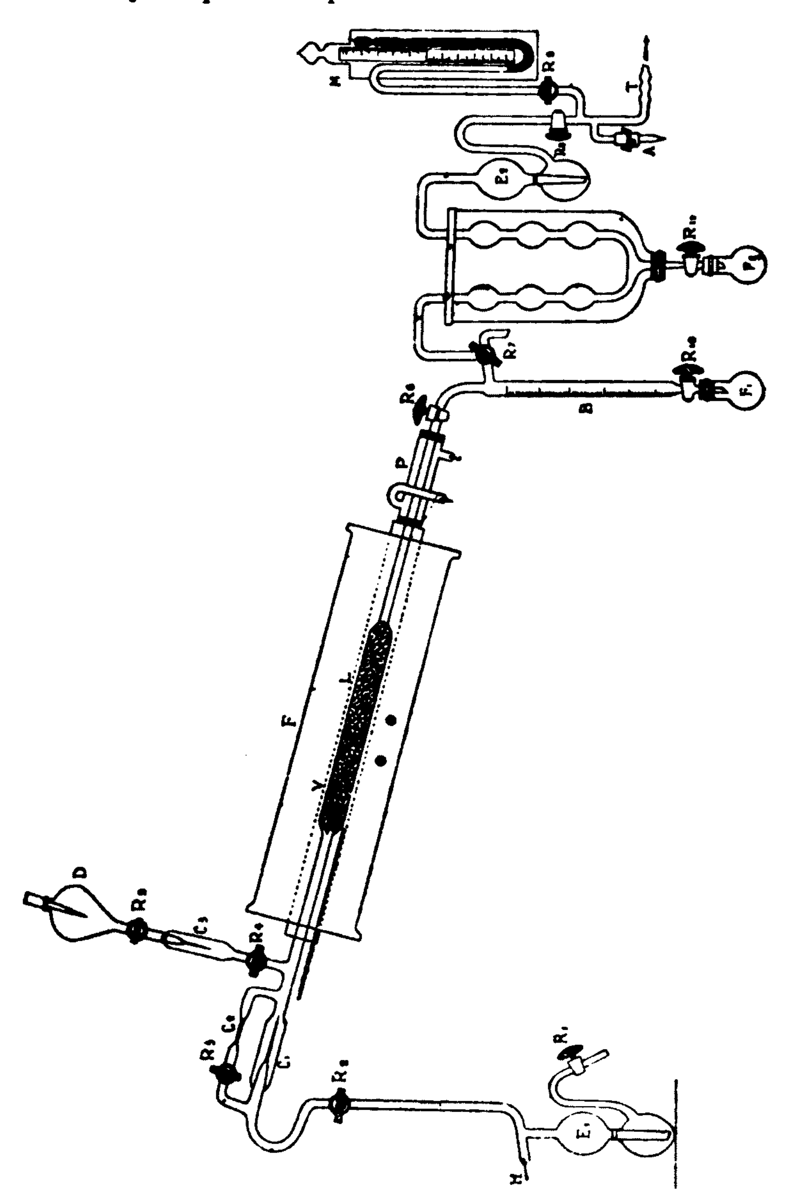
Ce tube laboratoire, légèrement incliné, est relié, par la partie supérieure, au double dispositif destiné à amener l'hydrogène et la substance à hydrogéner.

Celle-ci doit être à l'état liquide, ce qui oblige, tout au moins avec l'appareil actuel, à employer un solvant, lorsqu'on a affaire à un corps cristallisé. Il est alors indispensable que ce solvant soit assez peu volatil pour que la cristallisation ne se produise pas, sous l'influence du vide, dès l'arrivée dans la partie froide du tube à catalyse.

Quoiqu'il en soit, le liquide à traiter, très soigneusement filtré, est placé dans une ampoule à robinet, D, qui débouche par un tube très fin dans une antichambre, C_3, du tube-laboratoire.

(1) Il nous faut cependant signaler les belles recherches de Langmuir (1913-1915), réalisées sous des pressions de quelques millièmes à quelques centièmes de millimètre. Elles avaient essentiellement pour but de rechercher le mécanisme de certaines réactions, catalytiques ou autres, et n'avaient pas de caractère pratique.

L'hydrogène est amené par un capillaire extrêmement fin, C_1, qui suffit tout juste quand on opère sous un vide d'une dizaine de mil-



limètres, mais qui doit être complété par un « by-pass » un peu plus large, C_2, pour satisfaire aux diverses conditions opératoires.

L'hydrogène que nous employons est l'hydrogène commercial,

électrolytique. Il est détendu au voisinage de la pression atmosphérique et purifié par passage dans une solution de permanganate ou de mélange sulfochromique, puis sur un tortillon de cuivre chauffé au rouge. Après condensation de la majeure partie de son humidité. il passe sur de la potasse eu paillettes, puis dans des tubes desséchants à acide sulfurique et à chlorure de calcium fondu. Il traverse finalement un tube de Pitot avant d'arriver aux ajutages capillaires.

Le barboteur, E, à l'huile de vaseline sert de purgeur pour l'appareil à hydrogène et permet de s'assurer pendant la marche, que la pression en arrière des capillaires est bien égale, très sensiblement, à la pression atmosphérique. Le tube de Pitot, préalablement étalonné, indique alors exactement le débit d'hydrogène.

Bien entendu, comme je l'ai déjà dit, toutes les parties de l'appareil, en aval de ce point, sont soudées entre elles. De plus, tous les robinets doivent tenir parfaitement le vide et être graissés avec précaution de façon à éviter tout entraînement de produits nocifs sur le catalyseur.

A sa partie inférieure, le tube à catalyse traverse un petit réfrigérant, puis débouche dans un premier condenseur, B, non refroidi, suivi d'un second que l'on peut refroidir plns ou moins énergiquement suivant les besoins.

Les petits ballons F_1, F_2, servent à recueillir les liquides condensés, en cours d'opération, sans interrompre le fonctionnement de l'appareil.

Celui-ci se termiue par un barboteur à vaseline liquide, E_2, permettant de contrôler la circulation des gaz, puis par un manomètre indiquant la pression intérieure. Cette pression est réglée au moyen de la rentrée d'air, A, que l'on combine avec le robinet du « by-pass » de façon à réaliser, sous la pression désirée, un débit d'hydrogène suffisant. Le vide est obtenu par l'ajutage T, soit au moyen d'une trompe à eau, soit, pour les pressions de l'ordre de 10 mm., au moyen d'une pompe de Gaiffe.

Catalyseurs. — Jusqu'à présent, nous avons utilisé, comme catalyseurs, le nickel, le cuivre, le noir de platine et aussi l'oxyde de platine de Voorhees et Adams que nous avons été, je crois bien, les premiers à employer, en 1922, dans la catalyse par voie sèche. Les résultats ont été, d'ailleurs. excellents.

Je n'ai pas besoin de parler des préparations de ces matières de contact; elles sont classiques. Je rappellerai seulement que le nickel obtenu en passant par l'hydrate est nettement plus actif que par calcination du nitrate (1).

En raison de la faible concentration des réactifs, nous avions intérêt à augmenter le plus possible la surface du catalyseur. Nous l'avons monté, dans tous les cas, sur de la ponce purifiée et finement granulée dont les grains dépassent à peine le volume d'une tête d'épingle. Dans une chambre à catalyse, de 15 à 18 mm. de diamètre, nous plaçons la masse de contact (50 gr. de ponce) entre

(1) La calcination du oarbonate donne aussi un excellent catalyseur, un peu inférieur, cependant, au premier.

deux tampons d'amiante purifiée, sur une longueur d'environ 30 à 35 cm. et nous lui faisons porter, à peu près, 2 gr. de platine ou 5 gr. de nickel (quelquefois 10 gr.).

Bien qu'il soit relativement facile, en cas de besoin, de séparer le tube à catalyse du reste de l'appareil, en le coupant aux deux extrémités du four électrique, et de le remplacer par un autre que l'on soude avec un chalumeau à main, il est intéressant, en raison de la durée de la préparation du catalyseur, de pouvoir conserver le plus longtemps possible celui qui est en service; et ceci est particulièrement vrai dans le cas du platine dont nous ne possédions que des quantités fort limitées.

Or il arrive que le catalyseur soit empoisonné assez rapidement, dans certains cas, soit par formation de résines, soit par adsorption sélective de produits secondaires de la réaction. C'est ce que nous avons constaté, en particulier, au cours de l'hydrogénation des nitriles. On peut alors régénérer le catalyseur platine en profitant de ce qu'il est capable de fonctionner avec la même facilité comme catalyseur d'oxydation. Après l'avoir lavé à l'éther, sans rien toucher à l'appareil, on chauffe à 300° et on envoie un courant modéré d'oxygène. La régénération est excellente, la température à laquelle s'effectue l'oxydation n'étant pas suffisante pour provoquer une régression appréciable de la surface active.

Examinons maintenant les résultats obtenus jusqu'à présent.

Alcools éthyléniques. — Ce sont, comme je l'ai dit, il y a un instant, les méthylhepténols tertiaires qui ont provoqué ces recherches en refusant de s'hydrogéner normalement par les méthodes catalytiques usuelles (1). Sur le nickel, à la pression ordinaire et à 180-200°, l'hydrogénation va intégralement jusqu'à l'hydrocarbure saturé; sur le platine mouillé, on est arrêté dès le dérivé propylique par le phénomène de coupure cétonique qui régénère le méthylhepténone et l'hydrocarbure RH.

$$(CH^3)^2C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}(O\,\boxed{H){-}R} \longrightarrow$$

$$(CH^3)^2C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}O + RH$$

Mais quand on opère sur le nickel, sous une pression d'environ 15 mm. seulement, les choses se passent tout autrement.

La fonction alcool résiste d'une manière absolue à la déshydratation jusqu'à une température voisine de 300°. L'hydrogénation commence au-dessous de 90° (2); elle porte sur les 3/4 environ du produit entre 90 et 100°, au moins pour les premiers termes, et elle est sensiblement quantitative, sans dépasser 160 à 170°.

On remarque, en outre, que la vitesse d'hydrogénation, sous

(1) En collaboration avec Escourrou.

(2) Température d'hydrogénation que Skita croyait être l'apanage du palladium.

15 mm., n'est guère inférieure à la vitesse sous pression ordinaire. Il est vrai que la ponce employée dans le vide était sensiblement plus fine que celle qu'il serait possible d'utiliser, sous la pression ordinaire, sans créer une résistance appréciable à la circulation des gaz. Cela permet toutefois de supposer que si, du fait de la raréfaction spatiale des réagents, la pellicule monomoléculaire d'adsorption est moins compacte, lacunaire sans doute, grâce aussi à la diminution de pression, la désorption est plus rapide et la durée moyenne de la vie des molécules à la surface du catalyseur est notablement réduite.

La vitesse apparente d'hydrogénation étant représentée par le produit de la vitesse momentanée d'hydrogénation et de la vitesse de désorption, peut ainsi ne pas varier notablement, puisque quand le premier facteur diminue, le second augmente.

Disons tout de suite qu'il n'en est pas toujours ainsi.

Hydrogénation des Nitriles. — Synthèse des Aldimines — Quand on examine la constitution des nitriles, il semble que leur hydrogénation doive conduire normalement à l'amine primaire en passant par l'imine, à laquelle il sera possible, ou non, de s'arrêter.

$$RC{\equiv}N \rightarrow RCH{=}NH \rightarrow RCH^2NH^2$$

Cependant, aucune des méthodes employées jusqu'à présent, soit par voie sèche, soit par voie humide, n'a conduit au résultat prévu. On obtient toujours un mélange des amines primaires, secondaires et même tertiaire, avec prédominance de la seconde.

Sabatier et Senderens admettent la formation de l'amine primaire et expliquent les résultats précédents en constatant que le nickel transforme, de cette manière, les amines primaires avec départ d'ammoniac.

Des recherches récentes s'accordent assez bien avec la première partie de cette hypothèse. En bloquant la fonction amine au fur et à mesure de sa formation, soit sous forme de chlorhydrate (Rosenmund et Pfankuch), soit sous forme d'acétamide (Carothers et Jones), la formation de l'amine primaire devient prédominante ou exclusive.

Paal et Gerum qui ont hydrogéné le benzonitrile en solution hydroalcoolique, en présence de palladium colloïdal, ont obtenu un mélange de benzylamine et de dibenzylamine, à côté d'un peu de benzaldéhyde et d'ammoniac.

Pour expliquer ces résultats, ils admettent qu'il se fait d'abord l'imine. Celle-ci s'hydrolyse en benzaldéhyde et ammoniac, puis ces deux corps se combinent en hydramide et enfin l'hydramide subissant l'hydrogénation, donne le mélange d'amines primaire et secondaire.

$$C^6H^5C{\equiv}N \rightarrow C^6H^5CH{=}NH \xrightarrow{+H^2O} C^6H^5CHO + NH^3 \rightarrow$$

$$C^6H^5CH\begin{cases}N{=}CH{-}C^6H^5\\N{=}CH{-}C^6H^5\end{cases} \rightarrow C^6H^5CH^2NH^2 + (C^6H^5CH^2)^2NH$$

Cependant cette explication n'est pas absolument satisfaisante car Mignonac montra, plus tard, qu'on obtenait encore le mélange d'amines en effectuant l'hydrogénation en milieu anhydre.

Nous avons étudié, à notre tour (1), cette hydrogénation en profitant des moyens que nous fournissait l'emploi du vide. Nous avons opéré sur un nitrile nucléaire, le benzonitrile, et sur un extranucléaire, le cyanure de benzyle.

Après quelques tâtonnements inévitables, voici les résultats obtenus.

Le benzonitrile, hydrogéné sur le nickel, au-dessous de 175°, sous 10-13 mm., a donné uniquement l'imine, $C^6H^5CH{=}NH$, premier représentant des aldimines aromatiques nucléaires, inconnues jusqu'à présent à l'état libre. Ce corps se transforme intégralement par l'acide chlorhydrique en chlorhydrate cristallisé, fusible à 203-204°, et qui, abandonné à l'air, s'hydrolyse, peu à peu, en libérant du benzaldéhyde.

La benzaldimine, elle-même, quand on l'abandonne à l'air, se transforme rapidement, avec perte d'ammoniac, en hydrobenzamide, fusible vers 105°.

La même transformation a lieu en vase clos, quoique plus lentement, retardée, sans doute, par la pression de l'ammoniac. Enfin, lorsqu'on essaie de distiller à la pression ordinaire, cette réaction est immédiate. Sous une pression de 10 mm. la benzaldimine distille, au contraire, vers 61°, sans décomposition notable.

La densité a été trouvée légèrement supérieure à l'unité $d_{13} =$ 1,009, et son indice $n_D^{12} = 1,5725$.

Pour étudier un nitrile à caractère aliphatique, sans avoir à compliquer ces premières reoherches par des difficultés de condensation, nous nous sommes adressés à un nitrile aromatique extranucléaire, le cyanure de benzyle. Nous l'avons d'abord hydrogéné sur l'oxyde de platine.

Si l'on fait passer le liquide, deux fois à 165°, sous 240 mm., puis une troisième fois en élevant la température jusque vers 190°, on constate que l'indice de réfraction ($n_D^{12} = 1,5265$ au début) s'élève d'abord notablement, jusqu'à 1,5377, puis retombe brusquement à 1,5248. C'est qu'en effet, nous sommes allés trop loin.

La rectification donne un peu d'éthylbenzène (135-136°), puis une petite quantité de phénéthylamine (195-197°); ensuite, vers 213-215° passe la plus grosse portion, constituée par l'aldimine attendue; enfin, il reste, au-dessus, quelques produits de condensation.

Mais par un seul passage à 200°. sous 220 mm., on obtient un liquide qui distille en totalité à 212-214°, sous 750 mm., et se transforme intégralement en chlorhydrate, fusible vers 180°. Le point d'ébullition de ce nouveau composé (213-214°) occupe exactement le milieu entre ceux du cyanure de benzyle (230°) et de l'amine primaire correspondante (195-197°). $n_D^{14} = 1,5402$.

L'analyse et les propriétés montrent que nous avons bien affaire

(1) Avec Escourrou.

à la phényléthanaldimine qui représente le deuxième terme connu (1) des aldimines à caractère aliphatique.

Ce corps est notablement plus stable que la benzaldimine. Nous l'avons conservé en vase clos, pendant plusieurs jours, sans altération. Mais si on l'abandonne à l'air libre, on le voit se transformer intégralement, en quelques jours, en une masse de magnifiques feuillets incolores, fusibles à 83-85°, en se sublimant, et qu'il est facile de purifier grâce à leur insolubilité complète dans l'éther.

Ils se dissolvent, à chaud seulement, dans l'alcool ou la ligroïne; et si l'on évapore le solvant, on ne retrouve plus les cristaux, mais seulement une masse huileuse qui reprend son état cristallisé primitif quand on l'abandonna à l'air humide. Ce sont bien les propriétes des corps décrits autrefois sous le nom d'aldéhydates d'ammoniac et nous sommes encore vraisemblablement en présence du trimère $(C^6H^5CH^2CH = NH + H^2O)^3$.

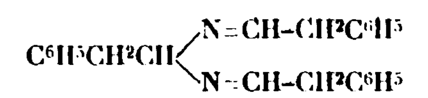
Mais comme l'a montré Aschan, on ne peut déterminer le poids moléculaire, ni par cryoscopie, faute de solubilité à froid, ni par ébullioscopie, faute de solubilité à chaud. D'ailleurs l'hydrolyse en aldéhyde phényléthylique achève de confirmer cette hypothèse. Elle ne se réalise pas par simple chauffage avec l'eau seule, mais en présence d'acide ou d'alcali.

Nous avons donc retrouvé avec ces deux imines les deux processus classiques de réaction des aldéhydes avec l'ammoniac : l'aldéhyde aromatique conduisant à l'hydramide, avec départ d'ammoniac, l'aldéhyde à caractère aliphatique donnant, au contraire, en présence d'humidité, le polymère de l'imine.

Cependant ces réactions, on le sait, ne sont pas spécifiques. Dès 1868, Schiff, en modifiant les conditions opératoires, a obtenu l'acéthydramide et l'œnanthydramide. Il en est de même ici.

En effet, quand on essaie de conserver la phényléthanaldimine dans l'air sec, on la voit se transformer lentement en une masse visqueuse, avec perte d'ammoniac.

De plus, nous avons repris l'hydrogénation du cyanure de benzyle, sur le nickel, cette fois (2), et, à peu près, dans les mêmes conditions de température (200°) et de pression (200-220 mm.) que précédemment. Nous avons constaté que le catalyseur était noyé par les produits de la réaction. Il se fait très peu d'imine, à côté de beaucoup d'amines primaire et secondaire. En outre, il y a obstruction du tube de sortie par des cristaux que l'on retrouve encore comme résidu de distillation de la partie liquide. Ces cristaux, après purification, fondent à 128-130° et l'analyse montre qu'ils doivent être constitués par l'hydramide :



$$C^6H^5CH^2CH\left\langle\begin{matrix}N=CH-CH^2C^6H^5\\ N=CH-CH^2C^6H^5\end{matrix}\right.$$

(1) Kohler et Drake (*J. Am. Chem. Soc.*, 1923, p. 1281) ont obtenu la di-phényl éthanaldimine en réduisant le 2-2-diphényl nitroéthylène dans l'éther, sur noir de platine. Mais la réduction de l'ω-nitrostyrolène ne leur donna que l'oxime du phényléthanal.

(2) Avec Mingasson.

Peut-être, inversement, pourra-t on arriver à réaliser l'hydrate de l'iminè aromatique nucléaire.

Quoi qu'il eu soit, les résultats précédents jettent une lumière suffisante sur le mécanisme d'hydrogénation des nitriles.

L'hydrogénation ne va pas d'abord directement jusqu'à l'amine primaire, comme le pensaient Sabatier et Senderens, et la condensation de cette aminc, avec perte d'ammoniac, n'intervient certainement que d'une manière tout à fait secondaire.

L'hypothèse de Paal et Gerum, reprise par Rupe et Becherer et par Braun pour expliquer l'hydrogénation en milieu hydroalcoolique, n'est pas davantage satisfaisante, car l'imine n'est pas assez facilement hydrolysable par l'eau seule. C'est bien l'imine qui prend naissance, toujours, en première phase, mais le phénomène qui tend à se produire le plus facilement, ensuite, c'est l'hydrogénation directe en amine primaire (1) ou, à défaut, la condensation, soit sous forme de polymère de l'hydrate (en présence d'eau), soit sous forme d'hydramide, suivant le cas. Il est donc tout à fait vraisemblable que c'est l'hydrogénation de ces corps qui fournit l'amine primaire et l'amine secondaire, conformément aux vues de Mignonac.

Mécanisme de l'Hydrogénation des Phénols. — L'hydrogénation du phénol a été réalisée dès 1903; elle a été étudiée de différentes manières et généralisée par de nombreux chercheurs. Je ne retiendrai ici que les recherches qui ont porté sur le mécanisme de l'hydrogénation.

Sabatier et Senderens (1903) en opérant sur le nickel à 215-230°, trouvèrent, à côté du cyclohexanol, produit d'hydrogénation complète, une certaine quantité de cyclohexanone qu'ils supposèrent résulter d'une réaction secondaire de déshydrogénation de l'alcool cyclique, conformément à des faits déjà connus.

En 1911, Skita et Ritter, étudiant la même réaction, à 190-200°, aboutirent à la conclusion que la réduction du phénol est réversible, jusqu'à la phase benzène :

$$C^6H^5OH \rightleftarrows C^6H^{10}O \rightleftarrows C^6H^{11}OH \rightleftarrows C^6H^{10} \rightleftarrows C^6H^{12} \rightleftarrows C^6H^6$$

En 1921, Vavon et Détrie, en hydrogénant le phénol dans divers solvants, en présence de noir de platine, montrèrent que la cyclohexanone est un terme de passage entre le phénol et le cyclohexanol.

C'est là un fait important ; mais ces auteurs n'en ont pas recherché la cause et, en particulier, n'ont pas envisagé la possibilité de la production de la cyclohexanone sous sa forme énolique, comme ceci paraît devoir résulter normalement de la constitution habituellement admise pour le phénol :

```
      C-OH                   C-OH
 HC        CH          HHC         CH
                 ->
 HC        CH          HHC         CHH
      CH                     CHH
```

(1) Comme l'ont mis en évidence les recherches de Rosenmund et Pfankuch, d'une part, de Carothers et Jones, d'autre part.

Cependant, dans une conférence faite à la Sorbonne, en 1923, sur le diamagnétisme des composés organiques, Pascal dit : « la présence de la forme énolique dans la cyclobexanone (1) permet, sans doute, d'expliquer les résultats de Vavon ».

Mais, à peu près à la même date, pour expliquer ses résultats catalytiques, Skita admettait que le phénol existait sous une forme tautomère quinonique :

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH^2 & \\
HC & & CH \\
\| & & \| \\
HC & & CH \\
 & CO &
\end{array}
$$

Les recherches que j'ai entreprises successivement avec deux de mes élèves, Savard, puis Blanchon, nous ayant montré que, dans des cas beaucoup plus fréquents qu'on ne le supposait jusqu'à présent, les énols de cétones étaient assez stables pour pouvoir être isolés et caractérisés, j'ai d'abord vérifié cette possibilité pour la cyclohexanone, puis j'ai repris (2) l'étude de l'hydrogénation du phénol.

Il fallut préalablement trouver, pour le phénol, un solvant qui ne fût pas modifié au cours de la catalyse. Nous nous sommes arrêtés au cyclohexanol (1 p. pour 3 à 4 p. de phénol) bien qu'il ne répondît pas d'une façon absolue à cette condition. Il se déshydrogène, en effet, en cyclohexanone, comme l'avaient reconnu Sabatier et Senderens, et ce phénomène est fonction de la température et de la pression. Ainsi, sous 18-22 mm., la dissociation ne commence qu'à partir de 155° environ ; sous 50 mm., à 160° ; sous 100 mm., à 170° ; sous 760 mm., à 180°.

Nous avons donc étudié l'hydrogénation du phénol en restant dans la zone de stabilité du cyclohexanol.

Nous avons ainsi reconnu, comme première étape de nos recherches, qu'en opérant dans un bon vide (18-20 mm.), au-dessous de la température critique du cyclohexanol (150°) et à condition de ne réduire qu'une faible proportion du phénol, environ 20 0/0 au maximum, on ne faisait pas du tout de cyclohexanol. Le produit de réduction était dosé intégralement comme cyclohexanone au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine. Le phénol restant était lui-même dosé par l'iode en présence de bicarbonate de soude. Mais la cyclohexanone qui accompagne le phénol est, en réalité, sous forme d'énol et fixe I^2 ; il faut en tenir compte.

(1) Il est assez curieux de noter que Pascal d'une part (1911), par ses mesures de susceptibilité magnétique, et Lemoult, d'autre part (1912), par la chaleur de combustion, ont conclu que la cyclohexanone contenait environ 78 0/0 de forme énolique, alors que les déterminations chimiques précises n'en révèlent pas plus de 6 à 8 0/0. Peut-être le produit expérimenté par ces deux savants avait-il été préparé très récemment dans des conditions donnant à peu près exclusivement l'énol. Ou bien, y aurait-il désaccord ici, entre les deux groupes de méthodes, comme cela s'est déjà vu ailleurs.

(2) Avec Mingasson.

Sous quelle forme, donc, se trouvait notre cyclohexanone au moment de sa formation? Le titrage à l'état de cétone ne prouve rien, d'après ce que nous savons sur la facile tautomérisation des énols. Et, en effet, si l'on prend le liquide sortant du tube à catalyse, c'est-à-dire le mélange de cyclohexanol (solvant) de phénol et de cyclohexanone, et si l'on y dose l'hydrogène actif au moyen d'un organozincique, suivant la méthode de A. Job et Reich, on trouve 100 0/0 d'H actif, aux erreurs d'expérience près (3 à 4 0/0).

Cela veut dire qu'il n'y a pas de cyclohexanone sous la forme cétonique. Nous avons complété l'identification de l'énol en l'isolant. On ne peut le séparer par distillation fractionnée, mais en faisant tomber le mélange dans de l'anhydride acétique, en excès, additionné d'acétate de sodium fondu, et chauffé à l'ébullition, on éthérifie presque instantanément les trois constituants.

On peut alors séparer, par rectification, l'acétate de l'énol qui bout à 75-76°, sous 15 mm.

Mannich et Hancù avaient déjà réussi, il est vrai, à préparer cet éther en traitant directement la cyclohexanone par les mêmes réactifs, mais il leur avait fallu chauffer à 240° et pendant 50 heures: en outre, la saponification ne leur avait donné que de la cyclohexanone.

Nous avons utilisé, pour saponifier notre acétate d'énol, le procédé qui m'avait réussi dans mes recherches avec Savard et avec Blanchon. Cet éther-sel résistant d'une façon à peu près absolue à l'action de l'eau, même à chaud, nous l'avons fait bouillir avec une solution d'acide oxalique à 10 0/0. Cet acide a été, en effet, signalé par Bumeau (1914) comme un stabilisant des formes énoliques.

Après 5 heures d'ébullition, nous avons isolé un produit bouillant à 55°, sous 12 mm., c'est-à-dire 5° plus haut que la cyclohexanone, et très riche en énol. Il n'a pu être examiné que 12 heures après sa préparation; il titrait alors 78 0/0 d'énol. Mais il évolue rapidemeut : au bout de 36 h. il ne contient plus que 58 0/0 d'énol; après 60 h., 38 0/0, et après 90 h., 12,3 0/0. La courbe d'évolution est une ligne droite; en la prolongeant jusqu'à l'origine, on trouve qu'au moment de la séparation, le titre en énol devait être d'à peu près 88 0/0. Peut-être obtiendrait-on des résultats meilleurs encore en diminuant la durée de l'hydrolyse.

De l'ensemble de ces faits, on peut affirmer que, dans nos conditions opératoires, tout le phénol réduit est transformé en tétrahydrophénol, ou cyclohexanone-énol, qui constitue bien la première phase de l'hydrogénation.

Cependant, quand on opérera à une température supérieure à la température critique de stabilité du cyclohexanol, on pourra, eu outre, obtenir de la cyclohexanone par déshydrogénation catalytique. C'est ce qui est arrivé à Sabatier et Senderens qui ont hydrogéné le phénol, de 35 à 50° au dessus de la température critique.

Nous avons étendu notre étude au *p*-crésol et au carvacrol qui nous ont également donné, comme première phase de leur hydrogénation, les énols correspondants, encore moins stables que celui de la cyclohexanone.

Le *p*-méthylcyclohexanone-énol évolue à peu près complètement

en 24 heures et l'énol de la carvomenthone, isolé avec une pureté de l'ordre de 80 0/0, est complètement tautomérisé en une heure, environ.

On peut donc admettre, d'une manière générale, que dans l'hydrogénation des phénols, ce sont bien les tétrahydrophénols qui constituent la première phase de la réduction. C'est là une nouvelle et très nette illustration du schéma benzénique de Kekule: tout se passe comme s'il existait dans le noyau trois doubles liaisons; deux d'entre elles sont hydrogénées ensemble, ce sont celles non contiguës à la fonction phénol; la troisième reste momentanément en place dans la forme énolique qui, si elle n'est pas hydrogénée à son tour, évolue plus ou moins rapidement.

Réduction des Chlorures d'Acides. — La réduction des chlorures d'acides en aldéhydes semble, à première vue, se ramener à une opération simple, le remplacement d'un atome d'halogène par un atome d'hydrogène. C'est, en pratique, une transformation difficile à réaliser, en raison de la fragilité du groupement fonctionnel et des réactions secondaires auxquelles il peut donner naissance.

Avec les producteurs habituels d'hydrogène naissant, l'aldéhyde s'hydrogène, lui-même, plus ou moins complètement, en même temps qu'il donne lieu à des phénomènes de condensation variés. Je ne m'y arrêterai pas puisque aussi bien, je ne désire parler ici que des méthodes catalytiques.

La première tentative d'hydrogénation catalytique d'un chlorure d'acide fut faite, bien avant toute étude systématique, en 1871, par Kolbe et Saytzeff qui hydrogénèrent le chlorure de benzoyle sur du palladium. Ils n'obtinrent d'ailleurs qu'une trace de benzaldéhyde à côté d'alcool benzylique et d'hydrocarbures. La mousse de platine ne leur donna aucun résultat.

Il ne semble pas qu'aucun essai, dans le même sens, ait été fait depuis. Ceci tient, sans doute, à tout ce que l'on a appris en ces vingt dernières années, et sur l'empoisonnement des catalyseurs par les composés halogénés [Sabatier et Mailhe (1911), et Espil (1914)] et sur le dédoublement catalytique des aldéhydes (Sabatier et Senderens, 1905), aussi bien que des chlorures d'acides (Mailhe, 1925), sous l'influence des mêmes catalyseurs, suivant les équations :

$$RCHO = RH + CO$$
$$RCOCl = RCl + CO$$

Le dérivé halogéné, formé dans ce dernier cas, perdant à son tour HCl.

En revanche, l'hydrogénation au sein d'un solvant, en présence du palladium colloïdal et d'un retardateur qui est ici la quinoléine sulfurée, a donné de bons résultats entre les mains de Rosenmund. Mais la méthode est inconstante et très difficile, semble-t-il, à reproduire.

J'ai pensé que l'emploi du vide permettrait de surmonter les difficultés que nous venons de signaler.

Nous avons d'abord essayé (1) l'emploi du nickel, à la pression

(1) Avec Mingasson.

ordinaire, et constaté qu'il fallait opérer au-dessus de la température de dissociation commençante du chlorure de nickel, pour laquelle Sabatier et Senderens ont indiqué 270°. Nous avons opéré à 300°, sur le chlorure de benzoyle et nous n'avons trouvé que des traces de benzaldéhyde, à côté de benzène, de toluène et d'acide benzoïque.

Mais en hydrogénant à la même température, sous une pression de 300 mm. (pression optima), nons avons obtenu le benzaldéhyde avec un rendement de 60 0/0.

Cependant l'activité du catalyseur décroît assez rapidement. Ceci n'est pas dû à sa transformation en chlorure de nickel qui est presque complète, mais à un encrassement produit par des goudrons. En effet, on peut employer, tout simplement, le chlorure de nickel, à la place du nickel réduit, sans modifier sensiblement les résultats. Ce catalyseur est d'ailleurs beaucoup moins sensible que le nickel réduit aux divers poisons et en particulier aux rentrées d'air.

Quant on essaie d'appliquer le procédé précédent à des chlorures d'acides à caractère aliphatique, comme le chlorure de phénylacétyle et le chlorure d'isocaproyle, on n'obtient plus que des quantités très faibles d'aldéhyde et le catalyseur est vite inhibé par les goudrons.

Aussi avons-nous songé à catalyser sur le platine ou plutôt l'oxyde de platine dont l'activité a été trouvée excellente.

Ce métal présente le double avantage immédiat de ne pas être sensible aux vapeurs d'acide chlorhydrique et de permettre d'opérer à plus basse température que précédemment.

Déjà, sous la pression ordinaire, à 225-250°, ou obtient, avec le chlorure de benzoyle, un peu de bensaldéhyde, mais surtout du toluène.

A 225°, sous 140 mm., nous avons réduit 60 0/0 du chlorure de benzoyle, uniquement en benzaldéhyde et retrouvé intégralement, à côté, le chlorure d'acide qui n'avait pas réagi.

La généralité de la méthode a été vérifiée sur d'autres chlorures d'acides. A 200°, sons 400 mm., le chlorure de phéuylacétyle est réduit en aldéhyde phénylèthyliquc, dans la proportion de 50 0/0, sans aucune réaction secondaire.

Le chlorure de phénylpropionyle, à 200°, sous 400 mm., n'a donné, par un seul passage, que 20 0/0 d'aldéhyde à côté de 80 0/0 de chlorure inaltéré. D'ailleurs, à 225-230°, à la pression ordinaire, le rendement en phénylpropanal atteint, au moins, 50 0/0, mais on perd un peu de chlorure d'acide.

De même, les chlorures d'isovaléryle et d'isocaproyle, à 200°, sous 300–400 mm., ne donnent que les aldéhydes, avec cependant un peu d'alcool, pour le premier. Mais il faut une condensation très énergique pour éviter l'entraînement dans la trompe.

Ainsi, par l'emploi du vide : nous sommes arrivés : 1° A stabiliser les produits, chlorure d'acide et aldéhyde, en présence du catalyseur; 2° à arrêter l'hydrogénation à sa première phase.

Bien entendu la méthode a besoin d'être mise au point, car il faudra rechercher, dans chaque cas, la température et la pression

optima, ce que nous n'avous pas fait nous-mêmes jusqu'à présent, mais sous cette réserve, elle paraît être capable de rendre des services.

Réduction des aldéhydes et cétones aromatiques nucléaires. — Nous n'avons encore qu'effleuré le problème de la réduction catalytique des aldéhydes et cétones aromatiques nucléaires, permettez-moi cependant de vous exposer les premiers résultats obtenus dans cette voie.

Vous savez que lorsqu'on applique à ces corps, daus les conditions habituelles, la méthode de Sabatier et Senderens, on n'aboutit généralement qu'à des hydrocarbures, plus ou moins cyclohexaniques. Même en opérant sur le cuivre qui est un catalyseur d'hydrogénation moins actif que le nickel, les résultats sont à peu près les mêmes (Sabatier et Kubota). Darzens a même pu profiter de ce fait pour instituer une méthode de préparation d'hydrocarbures arylaliphatiques.

Est-ce à dire cependant que les chimistes se trouvent complètement désarmés en présence de cette exception? Non!

L'emploi du noir de platine, en milieu liquide, a donné souvent de bons résultats entre les mains de Vavon et de ses élèves.

Toutefois, Faillebin a montré que si le platine était parfaitement pur, l'hydrogénation allait, en général, trop loin. Pour limiter l'hydrogénation des aldéhydes aromatiques nucléaires, il a dû souiller son platine d'une trace de fer.

Rosenmund a utilisé aussi avec des résultats satisfaisants, le palladium, en présence de son retardateur spécial, la quinoléine sulfurée.

Quoi qu'il en soit, ces méthodes nécessitent l'emploi d'un catalyseur très coûteux et la recherche d'un poison spécifique dont il est pénible ensuite de débarrasser le métal précieux; il nous a donc paru intéressant d'expérimenter notre méthode sous pression réduite, avec le nickel.

Nous n'avons examiné encore que le cas du benzaldéhyde (1). Pour faciliter la comparaison des résultats, nous avons fait une première expérience, sous la pression ordinaire, à 200°. Nous avons trouvé que 58 0/0 de l'aldéhyde étalent réduits en toluène, tandis que le reste subissait la décomposition en oxyde de carbone et benzène.

Au contraire, sous pression réduite, nous avons constaté, dans des expériences conduites entre 200 mm. et 20 mm. de pression et à des températures comprises entre 200° et 150°, qu'il n'y avait aucune formation d'hydrocarbure.

A 150°, sous 25 mm., 40 0/0 de l'aldéhyde sont réduits en alcool benzylique; sous 100 mm. à la même température, la réduction atteint 67 0/0.

On retrouve à peu près intégralement l'aldéhyde qui a échappé à l'hydrogénation.

(1) Avec Mingasson.

Mais si l'on élève la température vers 180-200°, il se forme à côté de l'alcool benzylique, un produit de condensation visqueux qui se laisse distiller dans le vide, vers 200°, sous 6 mm., et qui semble posséder une fonction alcool. Nous n'en avons pas encore établi la constitution.

Les résultats précédents permettent d'espérer que ce procédé pourra être rendu pratique d'une manière assez générale.

Avant de terminer, je voudrais encore vous montrer sommairement comment l'hydrogénation sous pression réduite se prête à la détermination de certains processus réactionnels.

En vérité, on pourrait presque dire qu'elle ne fait guère que cela, puisqu'elle permet généralement de saisir des phases intermédiaires qui passent inaperçues, ou peuvent rester douteuses, quand on emploie les procédés ordinaires. C'est ce qui est arrivé très nettement pour l'hydrogénation des nitriles et des phénols.

Et nous voyons ici, précisément, apparaître un avantage important de notre technique, c'est que le vide respecte certains groupements fonctionnels très peu stables, comme les groupements aldimine et énol.

C'est sur ce dernier que je voudrais ramener votre attention.

Nous avons déjà vu qu'en réussissant à l'isoler, nous avons pu préciser le mécanisme d'hydrogénation des phénols.

Il est d'autres cas où son existence peut nous apporter un renseignement précieux.

Mécanisme de l'hydrogénation des cétones α-éthyléniques. — On sait que, par l'hydrogène naissant, les systèmes de deux doubles liaisons conjuguées s'hydrogènent plus facilemeut, en général, que les doubles liaisons isolées, et que cette hydrogénation se fait en 1-4. Mais il a semblé à divers expérimentateurs que cette propriété ne se manifestait plus quand on employait les procédés catalytiques (Gillet, Vavon, Armstrong et Hilditch, Paal).

On a constaté cependant que l'hydrogénation catalytique témoigne d'une sélectivité marquée pour les doubles liaisons en α des groupements fonctionnels. C'est ainsi qu'Escourrou et moi, avons réalisé les premiers, en 1922, la réduction intégrale du géraniol en citronellol, soit à la pression ordinaire, sur platine fatigué et en milieu liquide, soit sous pression réduite, sur l'oxyde de platine, vers 130°, et encore la réduction du citral en citronellal, sur le nickel, à 180°, sous la pression ordinaire, ou sous pression réduite.

Quand le groupement fonctionnel en α de la double liaison, est un groupement alcool, comme dans le géraniol, il ne semble pas qu'il y ait lieu d'invoquer autre chose qu'une aptitude particulière de cette double liaison à l'hydrogénation. Mais quand ce groupement fonctionnel contient, lui-même, une liaison multiple (-C=O, -C≡N), on peut se demander si cette liaison n'intervient pas par sa conjugaison avec la double liaison voisine.

J'ai essayé (1) d'élucider cette question sur la beuzylidène-acétone.

(1) Avec Mingasson.

L'hydrogénation de ce corps est possible, théoriquement, de deux manières :

$$C^6H^5CH{=}CH{-}CO{-}CH^3 \begin{cases} \nearrow C^6H^5\overset{H}{C}H{-}\overset{H}{C}H{-}CO{-}CH^3 \\ \searrow C^6H^5{-}\underset{H}{C}H{-}CH{=}\underset{OH}{C}{-}CH^3 \end{cases}$$

Si elle porte uniquement sur la double liaison éthylénique, nous n'obtiendrons que de la benzylacétone; si elle a lieu en 1-4, sur le système conjugué, il se fait d'abord la forme énolique, et si celle-ci présente quelque stabilité, nous devons en retrouver dans le produit d'hydrogénation.

Or, en abaissant progressivement la température et la pression sur le nickel, comme catalyseur, nous avons vu augmenter lentement la proportion de l'énol dans la benzylacétone qui est le produit intégral de l'hydrogénation. A 150°, sous 18 mm., nous avons atteint 20 à 22 0/0 d'énol (déterminé au moyen de l'iodure de zinc-éthyle) et nous n'avons pu aller au delà.

Mais après stabilisation du mélange céto-énolique par chauffage en présence d'un peu de potasse, nous n'avons plus trouvé que 10 à 11 0/0 d'énol. Il semble donc bien qu'il se soit fait de l'énol au cours de l'hydrogénation, mais comme nous n'avons pu encore étudier la stabilité de celui-ci, en présence du catalyseur et de la chaleur, il ne nous est pas permis de rien préjuger sur l'importance de cette formation. On peut dire, dès à présent, toutefois, que l'hydrogénation en 1-4 inververvient, mais il est très possible que l'hydrogénation directe de la double liaison éthylénique se produise aussi, parallèlement.

Mécanisme de la déshydrogénation catalytique des alcools. — Pour la déshydrogénation catalytique des alcools primaires ou secondaires, en aldéhydes ou cétones, deux mécanismes paraissent être également possibles. Les deux atomes d'hydrogène qui s'éliminent peuvent être fournis, tous deux, par le groupement fonctionnel, ou bien l'un d'eux sera pris sur le carbone voisin, d'où résulte alors, en première phase, une forme énolique :

$$RCH^2\overset{H}{\underset{OH}{C}}{-}R' \begin{cases} \nearrow RCH^2COR' \\ \searrow RCH{=}\underset{OH}{C}{-}R' \end{cases}$$

Nous avons donc repris, de ce nouveau point de vue, les expériences de Bouveault et nous avons opéré sur le cyclohexanol et

sur l'hexylbutyl carbiuol (1). Quelles que soient les conditions opératoires, le dosage d'hydroxyles dans le mélange d'alcool et de cétone ne nous a jamais donné, dans la limite des erreurs d'expérience, que le chiffre correspondant à l'alcool.

Bien que des vérifications soient encore nécessaires, il paraît possible de conclure que la déshydrogénation catalytique des alcools s'exerce uniquement sur le groupement fonctionnel.

J'ai terminé, Messieurs, et je m'excuse d'avoir été aussi long.

Si nous examinons l'ensemble des résultats obtenus, ils semblent être un gage de ce que nous pouvons espérer dans cette voie. Le domaine est vaste, en effet, des réactions catalytiques d'hydrogénation ou autres, susceptibles de s'effectuer en plusieurs étapes et pour lesquelles il soit intéressant de s'arrêter aux paliers intermédiaires. Je me propose d'en poursuivre l'étude. Mais, dès à présent, nous avons, je crois, le droit de considérer l'emploi des pressions réduites, en catalyse, comme un moyen d'agir d'une manière très simple sur l'activité des catalyseurs et, en même temps, de soustraire rapidement à l'action de la chaleur et du catalyseur, de rendre par suite accessibles, des formes intermédiaires, peu stables, que les procédés habituels permettaient à peine de soupçonner.

La méthode, d'ailleurs, n'est sans doute pas limitée à la voie sèche, quand on aura affaire à des liquides ou à des solutions n'ayant qu'une faible tension de vapeur dans les conditions opératoires.

C'est, en somme, une technique nouvelle qui s'offre aux chimistes et qui, sans avoir la prétention d'égaler en ampleur ses aînées dans le domaine de la catalyse: la voie sèche et la voie humide, avec ou sans pression, apportera, dans bon nombre de cas, plus de finesse dans l'analyse et plus de souplesse dans la synthèse.

(1) Préparé par action du butyl bromure de magnésium sur l'œnanthol. Eb. 12mm. = 107°; $d_{20}^{4} = 0{,}8292$. En collaboration avec Mingasson.

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

AMAND VALEUR

(1870—1927)

Par Charles MOUREU

Tous ceux qui, le 5 mars 1927, se pressaient dans la modeste église de Villejuif, trop petite pour l'affluence des collègues, des élèves et des amis accourus de toutes parts aux obsèques du professeur Amand Valeur, garderont de cette émouvante matinée une ineffaçable impression. Jamais, pour ma part, je ne vis tant de peine sincère sur tous les visages. Et quel contraste entre cet unanime recueillement muet et l'air indifférent et distrait, voire affairé, de l'ordinaire assistance des cérémonies funèbres ! C'est que si tous déploraient la disparition, en plein épanouissement, d'une si vive intelligence et d'un savant si réputé, chacun aussi regrettait sincèrement cette nature droite, ce cœur profondément loyal et bon, ce caractère si naturellement aimable et accueillant qu'il ne devait plus revoir. Rares sont les hommes qui laissent après eux un tel souvenir. Ce sont des âmes d'élite.

Ame d'élite, certes, Valeur le fut, si l'on peut qualifier ainsi celui dont le bonheur d'autrui faisait le sien propre, qui ne connut jamais la médisance, ni la jalousie, ni l'envie, dont la sérénité, la bienveillance et la bonne humeur étaient inaltérables. Quiconque l'approchait était conquis. Quand des hommes d'une espèce aussi sympathique se doublent d'hommes de talent et de volonté, ils sont une une force, et d'autant plus précieuse que l'essence, à laquelle rien ne manque, en est moins commune. Valeur incarna une semblable force. Et elle fut, dans quelque domaine qu'elle s'exerçât, grandement utile au bien public. La Chimie française portera longtemps le deuil d'Amand Valeur.

Ce que dut être Valeur intime, on le devine. Je voudrais me garder ici de risquer d'aviver encore la douleur des siens, qui est grande : ils ne savent que trop toute l'étendue de leur perte. Mais, par un privilège dont je rends grâce au destin, ayant longtemps vécu côte à côte de la même vie avec cet ami incomparable, je ne saurais m'interdire ici une courte digression.

Je rencontrai pour la première fois Amand Valeur, il y a trente-sept ans, à l'hôpital du Midi, dans le laboratoire déjà si vivant d'Auguste Béhal, où j'avais reçu la première initiation à la recherche spéculative, en attendant d'être admis auprès de Charles Friedel. Et je fus immédiatement frappé par les brillantes qualités de ce jeune étudiant et la séduction de toute sa personne. Une franche camaraderie s'établit bientôt entre nous, qui se mua peu à peu en une amitié pleinement confiante. Dans la suite, nous devînmes collègues dans les services hospitaliers, et, plus tard, des travaux poursuivis ensemble pendant dix années dans le délicat domaine des alcaloïdes naturels devaient encore resserrer les liens qui nous unissaient. Quel charme continuel que cette collaboration, où tout était en commun : l'expérience, les idées, les espérances, les déceptions, l'enthousiasme. Dire quel fut la part de mérite de mon ami et la mienne propre me serait impossible, tant était complète la fusion de nos efforts. Dans un pareil commerce de tous les instants les occasions sont fréquentes de se juger mutuellement. Sans parler de son esprit fin et délié, dont je goûtais toute la souplesse et la pénétration dans nos échanges de vues, je trouvai invariablement en lui des sentiments exquis alliés à une philosophie perpétuellement souriante. Jamais le plus léger nuage ne s'éleva entre nous. Les longues heures passées dans l'intimité de mon cher et grand ami comptent parmi les plus intéressantes et les plus agréables que j'aie vécues. Et il m'est infiniment doux, au soir de la vie, d'y reporter ma pensée.

Qui ne se souvient du rôle de Valeur comme secrétaire général de la Société Chimique de France ? Il assuma cette charge, lourde et difficile, depuis 1912, durant huit années. A une période où la Science évoluait si rapidement sous la poussée du prodigieux développement de la Physique moderne et où, plus que jamais, il était indispensable que la Chimie épousât étroitement la marche générale du progrès, il sut par son action personnelle, forte de la confiance du Conseil, maintenir notre Société à la hauteur de tous ses devoirs. C'est aussi grâce à lui et au très dévoué président permanent, Camille Poulenc, que la Société, pendant les quatre années de la grande tourmente, ne subit nulle éclipse et tint régulièrement ses séances, tandis que par ailleurs il secondait de toute son intelligence et de toute son énergie le bel effort du professeur Béhal à l'Office national des produits chimiques et pharmaceutiques. Grande était son autorité au Conseil de la Société. Chacun admirait dans nos discussions, parfois passionnées, outre une facilité et une élégance de parole remarquables, son imperturbable sang-froid, son robuste bon sens, la netteté de ses vues, l'habileté de son argumentation, qu'agrémentaient souvent l'esprit et l'ironie, la fermeté et la sagesse de ses avis. Tout, jusqu'à cette voix si caressante, contribuait au succès de ses interventions. Il y avait en Valeur l'étoffe d'un maître diplomate.

il est superflu de rappeler les vifs regrets que tout le monde éprouva quand il fut amené par les circonstances à résigner ses fonctions. Si le rôle actif passa à d'autres mains, elles aussi fort expertes, Valeur, que nous nous empressâmes d'ailleurs de

nommer vice-président, se fit toutefois un devoir d'assister encore à la plupart de nos séances, où la Société profita largement de ses lumières et de son expérience.

Nul ne s'étonnera qu'un ensemble de dons aussi précieux, harmonisés dans un si parfait équilibre, ait été l'objet des plus flatteuses sollicitations. Et c'est ainsi qu'une de nos principales Sociétés industrielles, entre autres, voulut s'attacher Valeur comme directeur scientifique. Il fallait renoncer à l'Université, au Professorat. Mais, à considérer de haut le problème général de la production nationale, il y a dans ce domaine des services qui s'équivalent. Diriger des fabrications industrielles en s'éclairant des données de la Science, faire pénétrer partout dans l'usine l'esprit scientifique, provoquer sans cesse des études nouvelles et, par là, multiplier toujours le rendement de l'effort commun, n'était pas d'un moindre intérêt, ni même d'une moindre « honorabilité », que de faire de bons cours, quel que fût d'ailleurs le talent du Professeur — et l'on sait combien dans l'espèce il était grand — et de poursuivre avec ses élèves des recherches personnelles. Après mûre réflexion, après bien des hésitations et des consultations, Valeur accepta les offres des Etablissements Poulenc frères. Quel souffle vivifiant, quel élément nouveau de fécondité il leur apporta avec sa vaste érudition, son esprit méthodique, sa sagacité, sa puissance de travail, son originalité, son imagination toujours à l'avant-garde du progrès, sa parfaite connaissance des hommes, et quel ascendant il prit aussitôt sur tous ses collaborateurs, Camille Poulenc le dit sur sa tombe en termes particulièrement saisissants. Ce fut une bonne journée pour l'industrie française que celle où Valeur l'assura de son concours.

Dirai-je, enfin, toute l'estime dont il jouissait dans l'administration des Asiles de la Seine, où il exerça pendant vingt-six ans les fonctions de pharmacien en chef, comme aussi dans le service des Etablissements classés, où il avait été quelque temps inspecteur, et dont il n'eût tenu qu'à lui de devenir le chef unanimement souhaité?

La grande variété de ses aptitudes lui permettait d'entreprendre toutes les tâches et d'aborder avec succès tous les problèmes.

Partout Amand Valeur marqua son empreinte. Partout il a laissé de profonds regrets. Il fut vraiment de ces belles figures qui font « monter la moyenne humaine ». Il vivra dans nos esprits, et il vivra aussi dans nos cœurs. (1)

(1) Pour les détails biographiques, voir la belle notice rédigée par M. Javillier, *Bull. Sc. Ph.*, 1927.

RÉSUMÉ DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES de A. VALEUR.

L'œuvre scientifique de A. Valeur s'étend dans les branches les plus diverses de la Chimie : *Chimie Physique*, *Chimie Organique*, *chimie analytique*, *Chimie Pharmaceutique*, *Chimie Biologique*.

Chimie physique.

La *Chimie Physique* attira A. Valeur tout au début de sa carrière. Au laboratoire de Berthelot, dont il fut pendant deux ans (1897-1898) le préparateur, il effectua une étude thermochimique approfondie des *quinones* et de leurs dérivés, qui devait constituer une part importante de sa thèse de doctorat ès sciences.

1. — Valeur a différencié les fonctions *paraquinone* et *orthoquinone* par la quantité de chaleur qui accompagne la fixation d'une molécule d'hydrogène : tandis que les *orthoquinones* se rapprochent à ce point de vue des *cétones*, les *paraquinones* ou *quinones vraies* s'en éloignent nettement, par un dégagement de chaleur trois à quatre fois supérieur à celui qui apparaît, par exemple, lors de la réduction de l'*acétone* en *alcool isopropylique*.

2. — La détermination des *chaleurs de formation* d'un certain nombre de *dérivés chlorés de la quinone ordinaire* lui a permis de constater que le dégagement de chaleur qui accompagne chaque substitution chlorée va en décroissant à mesure que le chlore s'accumule dans la molécule. fait en accord avec la diminution de la propriété déshydrogénante depuis la *benzoquinone* $C^6H^4O^2$ jusqu'au *chloranile* $C^6Cl^4O^2$.

3. — Il a montré que, dans l'action de l'*hydroxylamine* sur la *quinone*, la formation d'*hydroquinone*, au lieu d'*oxime*, est en accord avec les données thermochimiques. Il a d'autre part constaté que la *chaleur de nitrosation des phénols* est supérieure à la *chaleur d'oximation des quinones*, et que la substitution du *groupe oxime* au *groupe quinone* élève la *chaleur de combustion* d'une quantité constante.

4. — Enfin la détermination des *chaleurs de formation des quinones* à poids moléculaire élevé lui a fourni un certain nombre de relations entre ces composés et leurs carbures générateurs.

Chimie organique.

En Chimie Organique, si l'œuvre principale de A. Valeur est son étude de la constitution de la *spartéine* en collaboration avec Ch. Moureu, de nombreux autres problèmes n'en ont pas moins sollicité son investigation.

Décomposition du tétraïodoéthylène. — En étudiant la décomposition du *tétraiodoéthylène* par l'éthylate de sodium et par la potasse alcoolique, A. Valeur a observé que le premier réactif

conduit au *diiodoacétylène*, tandis que le second donne naissance au *triéthoxyiodoéthylène*.

Synthèse des glycols bitertiaires. — La synthèse des *glycols bitertiaires* a été réalisée par A. Valeur en faisant agir les *organomagnésiens* (peu d'années après la découverte de ces précieuses substances par Grignard) sur les *éthers-sels d'acides bibasiques*. Le *tétraphénylbutanediol* s'est montré particulièrement intéressant : par cristallisation dans l'acide acétique bouillant il perd une molécule d'eau et se transforme en *tétraphényltétrahydrofurfurane*, tandis que, lorsqu'une petite quantité d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique est ajoutée à l'acide acétique, il donne naissance au *tétraphénylbutadiène*.

Constitution des quinhydrones. — L'étude de la structure chimique des *quinhydrones* a constitué la deuxième partie de la thèse de doctorat ès sciences de A. Valeur.

Il a confirmé par des dosages, — suivant une méthode personnelle que nous rappellerons plus loin, — la constitution équimoléculaire des *quinhydrones* (1 mol. hydroquinone + 1 mol. quinone), question longtemps controversée.

Il s'est attaché ensuite à appuyer la formule de structure des *quinhydrones* par des faits expérimentaux. On sait que Graebe a proposé pour ces corps une formule symétrique : $C^6H^4{<}\begin{matrix}O\text{—}O\\ OH\ OH\end{matrix}{>}C^6H^4$. A. Valeur a montré que la combinaison *thymoquinone + hydroquinone* fournit la même *quinhydrone mixte* que la combinaison *quinone + hydrothymoquinone*, résultat aisément interprété avec la formule symétrique. Il n'a toutefois pas considéré cette expérience comme une preuve de l'exactitude de la formule de Graebe. Il a en effet observé que si, dans l'action de la *thymoquinone* sur l'*hydroquinone*, il y a simplement union directe des deux corps, par contre, dans la réaction *quinone + hydrothymoquinone*, il se produit d'abord une réduction de la *quinone* en *hydroquinone*, avec réduction simultanée de *l'hydrothymoquinone* en *thymoquinone*. La réaction subséquente devient ainsi identique à celle qui se produit dans le premier cas. Le fait est général : si le poids moléculaire de la *quinone* est inférieur à celui du *paradiphénol* qui lui est opposé, il y a réduction préalable de la *quinone*; d'où la conclusion qu'il ne peut y avoir de *quinhydrone mixte* possible entre une *quinone* et un *paradiphénol* que lorsque le poids moléculaire de la première est supérieur à celui du second. Il résulte de ces faits que l'obtention d'une même *quinhydrone mixte* par deux réactions métamériques distinctes ne constitue pas une démonstration de la formule de Graebe.

D'autre part, le peu de stabilité des *quinhydrones* et leur dissociation au sein des solutions ont conduit A. Valeur à admettre que ces composés sont de simples combinaisons moléculaires.

Action de l'iodure de méthylène sur la dès-diméthylpipéridine. — Avec la collaboration de E. Luce, A. Valeur a tenté la cyclisation de la *dès-diméthylpipéridine* : $CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}N(CH^3)^2$ au moyen de l'iodure de méthylène. Tandis que par action de l'iode il se forme une *N-méthyliodométhylpyrrolidine*, c'est un simple

composé d'addition, l'*iodure de méthylène dès-diméthylpipéridine*, qui fut obtenu par l'emploi de l'iodure de méthylène. L'action de l'acide iodhydrique sur ce corps conduit à un *iodure d'iodométhyl-diméthyliodopentane-ammonium*, qui, traité successivement par l'hydrate d'argent, puis par l'iodure de potassium, fournit l'*iodure d'iodométhyldiméthyl-pentène ammomium* :

$$CH^3-CH=CH-CH^2-CH^2-N(CH^3)^2(CH^2I)I$$

isomère de l'*iodure de méthylène dès-diméthylpipéridine*.

Constitution chimique de la spartéine. — De 1903 à 1912, A. Valeur s'attacha, en collaboration avec Ch. Moureu, à la détermination de la constitution chimique de la *spartéine*, alcaloïde liquide extrait par Stenhouse, en 1851, du genêt à balais.

1. — En premier lieu ils confirmèrent la formule brute $C^{15}H^{26}N^2$, donnée déjà par Stenhouse, puis contestée par divers autenrs, et fixèrent les principales constantes physiques. Ils établirent son caractère de *base biacide* et de *base bitertiaire* (formation d'un *diiodométhylate*). Rectifiant les travaux d'Ahrens, ils démontrèrent que la *spartéine n'est pas méthylée à l'azote* et qu'elle est *saturée*.

2. — L'étude de l'action de l'iodure de méthyle et de l'iodure d'éthyle sur la *spartéine* leur permit d'isoler deux *monoiodométhylates* ainsi que deux *monoiodoéthylates isomériques*. Pour interpréter ce phénomène ils écartèrent, en raison de l'identité des produits de décomposition par la chaleur des hydrates d'ammonium dérivés des deux *monoiodométhylates*, l'hypothèse d'une isomérie de position (fixation de l'iodure de méthyle sur l'un ou l'autre des deux atomes d'azote), et ils conclurent à l'existence d'une *stéréoisomérie à l'azote*.

3. — L'application de la méthode de dégradation d'Hofmann, — par méthylations successives, — leur fournit une intéressante série de dérivés. En partant de la *spartéine* ils arrivèrent finalement à un carbure d'hydrogène possédant six doubles liaisons : le *spartéilène*, l'azote étant éliminé, à deux stades différents, sous forme de triméthylamine. Le *spartéilène*, de formule brute $C^{15}H^{10}$, est à la *spartéine* ce que le *pipérylène* est à la *pipéridine*, ou le *conylène* à la *conicine*. Cette série de réactions, notamment l'élimination de triméthylamine à deux stades différents de la méthylation, amena les auteurs à admettre que les deux atomes d'azote de la spartéine sont engagés, par leurs trois valences, chacun dans un *double noyau*.

4. — Une isomérisation remarquable fut observée dans le cas de certains dérivés de la *dès-α-méthylspartéine*. Le *diiodhydrate de dès-α-méthyl-spartéine* se transforme, dans des conditions appropriées, en *iodhydrate d'iodométhylate* d'une base nouvelle, isomère de la *spartéine* : l'*isospartéine* :

$$C^{15}H^{25}N^2(CH^3)\ 2\ HI \rightarrow C^{15}H^{26}N^2(CH^3I)HI$$

Le même phénomène a lieu avec le *sulfate de dès-α-méthylspartéine*. Sous l'influence des alcalis, le *sulfométhylate d'isospartéine*

donne l'*hydrate de méthylisospartéinium*, dont la décomposition, avec perte d'une molécule d'eau, permet de revenir à la *dès-α-méthylspartéine*. Une isomérisation du même ordre fut obtenue en faisant agir l'iode, en solution alcoolique, sur la *dès-α-méthylspartéine:* il y a fixation d'une molécule d'iode et formation d'un *iodométhylate d'iodoisospartéine*, qui, par réduction, fournit un *iodométhylate d'isospartéine*.

L'*isospartéine*, dont le dichlorhydrate peut être obtenu aisément en chauffant le *dichlorhydrate* d'*α-méthylspartéine*, vers 220°, dans un courant de gaz chlorhydrique, est, comme la spartéine, un liquide optiquement actif, possédant les caractères d'une *base bitertiaire saturée, non méthylée à l'azote*; elle présente également, comme la spartéine, une *stéréoisomérie à l'azote*.

L'examen des réactions d'isomérisation conduisant de la *spartéine à l'isospartéine* permit aux auteurs d'établir nettement la présence d'au moins *un noyau pipéridique* dans la formule de la *spartéine*. Le passage de la *spartéine* à *l'isospartéine* est en effet analogue au passage classique de la *N-méthylpipéridine* à la *diméthylpyrrolidine* où un *noyau pipéridique* se transforme en *noyau pyrrolidique*.

5. — La constitution de l'un des doubles noyaux de la *spartéine* étant établie, quelle structure devait-on attribuer à l'autre? Au début de leurs recherches, les auteurs avaient observé deux faits en faveur d'une constitution symétrique de la spartéine : d'une part, la décomposition des deux *iodhydrates d'iodométhylates* α et *α' de spartéine* fournit un même *monoiodhydrate de spartéine*, d'autre part, la fixation d'une molécule d'iodure de méthyle sur ce *monoiodhydrate* ne donne pas naissance à un *iodhydrate d'iodométhylate* différent des précédents, mais conduit à la formation simultanée de ces composés eux-mêmes. Toutefois les auteurs avaient envisagé la possibilité de déplacements réciproques entre l'iodure de méthyle et l'acide iodhydrique, susceptibles de fausser les conclusions concernant la symétrie de la molécule de spartéine Ils s'efforcèrent donc de résoudre expérimentalement cette question.

En premier lieu ils montrèrent que — contrairement aux résultats annoncés par Scholtz et Pawlicki — si l'on combine la *spartéine* à deux *iodoalcoylates* différents, d'abord dans un certain ordre, puis dans l'ordre inverse, il n'y a pas formation de paires de *diiodoalcoylates isomériques* (fait qui aurait exclu toute possibilité de symétrie dans la structure de la spartéine).

Puis dans l'impossibilité de démontrer directement s'il y avait ou non échange entre l'iodure de méthyle et l'acide iodhydrique, les auteurs prirent une voie détournée : ils appliquèrent à l'*isospartéine*, de structure nécessairement dissymétrique si l'on suppose symétrique la structure de la *spartéine*, les mêmes réactions qui les avaient conduits à la conception de la symétrie de la spartéine. Ils observèrent ainsi que l'action de l'iodure de méthyle sur le *monoiodhydrate d'isospartéine*, qui aurait dû, dans l'hypothèse d'une structure dissymétrique, donner un sel nouveau, fournissait au contraire un *iodhydrate d'iodométhylate d'isospartéine* identique à celui que l'on obtient en faisant agir l'acide iodhydrique sur

l'*iodométhylate α de spartéine*. Ils conclurent de ces expériences que la fixation d'iodure de méthyle sur l'*iodhydrate d'isospartéine* n'est pas une simple addition : ce fait était propre à jeter le doute sur le mécanisme de la même réaction vis-à-vis de la *spartéine* et, par suite, sur les conclusions concernant la symétrie de la formule de ce corps.

Sur les conseils de A. Valeur, son élève L. Corrles, abordant le problème par une voie encore différente, tenta de préparer des *sels mixtes de spartéine* en opposant à la base, successivement, une molécule d'acide iodhydrique, puis d'acide bromhydrique, et ensuite les mêmes acides, mais dans l'ordre inverse. L'obtention dans ces deux réactions d'un sel mixte unique aurait établi la symétrie de la *spartéine*. L'expérience a fourni pour la première de ces réactions le sel mixte attendu ; dans la seconde, au contraire, il y a déplacement partiel de HBr par HI.

6. — La question de la symétrie de structure de la spartéine reste donc encore ouverte. Néanmoins Ch. Moureu et A. Valeur ont provisoirement proposé la formule suivante *non symétrique* :

```
              C ——————————————— C
            /  |  \            /  |  \
       CH²     |    CH²    CH²    |    CH²
        |     CH²    |      |    CH²    |
        |      |     |      |     |     |
        |     CH²    |      |     |     |
    CH³CH      |    CH²    CH²    |    CH²
            \  |  /            \  |  /
               N                  N
```

formule qui, aujourd'hui encore, rend compte de toutes les réactions connues de la *spartéine*.

Bioxydes de spartéine et d'isospartéine. — Ahrens, en traitant la *spartéine* par l'eau oxygénée, avait cru obtenir une *dioxyspartéine*, tandis que Wackernagel et Wolfenstein, en employant le même réactif, mais avec un mode opératoire différent, avaient préparé le même corps, auquel ils avaient attribué la constitution d'un *bioxyde d'amine tertiaire* $O=NC^{15}H^{26}N=O$. A. Valeur, avec la collaboration de E. Luce, reprit les expériences d'Ahrens et celles de Wackernagel et Wolfenstein.

Rectifiant les conclusions d'Ahrens, A. Valeur et E. Luce montrèrent que Ahrens avait obtenu, en réalité, au lieu d'un *iodhydrate de dioxyspartéine*, l'iodure d'une base ammonium quaternaire $O=NC^{15}H^{26}-N<^{I}_{OH}$. A partir du *bioxyde de spartéine* obtenu déjà par Wackernagel et Wolfenstein, ils préparèrent une intéressante série de dérivés.

L'application à l'*isospartéine* de la méthode d'oxydation à l'eau oxygénée permit à A. Valeur et E. Luce d'obtenir un *bioxyde d'isospartéine*.

Nouveaux alcaloïdes du genêt à balais. — Pensant que, conformément à une règle générale, le genêt à balais ne devait pas contenir un seul alcaloïde, A. Valeur entreprit l'étude des eaux-mères industrielles de la cristallisation du *sulfate de spartéine*. Il parvint ainsi

à isoler deux bases nouvelles : la *sarothamnine* et la *génistéine*, toutes les deux actives sur la lumière polarisée.

Dérivés organiques de l'arsenic. — Après la guerre de 1914-1918, qui avait interrompu ses travaux, A. Valeur, tout en assumant la direction technique des Etablissements Poulenc, s'intéressa particulièrement à la chimie des *composés organiques de l'arsenic*, élément dont il avait présenté une remarquable monographie comme thèse d'agrégation.

Avec la collaboration de R. Delaby il effectua une étude minutieuse de l'action de l'iodure d'éthyle sur l'arsénite de potassium (méthode de Dehn pour la préparation de l'*acide éthylarsinique*).

L'étude de la *liqueur de Cadet*, mélange mal défini, quoique fort anciennement connu, permit à A. Valeur et P. Gailliot d'y caractériser, à côté de l'*oxyde de cacodyle* et du *cacodyle*, la *triméthylarsine*, le *méthylarsenic* et des composés à point d'éhullition élevé contenant plus de deux atomes d'arsenic liés, telle, par exemple, la *monométhylditriméthyltriarsine* $CH^3\text{-}As\left\langle\begin{matrix} As\equiv(CH^3)^3 \\ | \\ As\equiv(CH^3)^3 \end{matrix}\right.$.

Ils purent expliquer le processus de synthèse de *l'huile de Cadet* à partir de l'acétate de potassium et de l'anhydride arsénieux et donner des précisions sur la *triméthylarsine* (existence de composés d'addition avec le *trichlorure d'arsenic*, le *dichlorure de monométhylarsine*, le *dichlorure de monophénylarsine*, le *chlorure de cacodyle)*, sur l'*oxyde de cacodyle* (rectification du point d'ébullition) et sur le *cacodyle* : Ils parvinrent d'autre part à préparer le *dichlorure de triméthylarsine*.

Travaux divers. — Outre ses travaux sur les composés arsenicaux organiques, A. Valeur publia encore, dnrant la même période, un mode d'isomérisation de *l'alcool phénylallylique en alcool cinnamique* (étudié avec la collaboration de E. Luce) et une ingénieuse théorie de la formation de l'acide lactique à partir des sucres.

Chimie analytique.

Ses travaux de Chimie Physique et de Chimie Organique donnèrent à A. Valeur l'occasion d'élaborer d'intéressantes méthodes d'analyse chimique.

Dosage des halogènes dans les corps organiques. — A. Valeur mit au point une méthode de dosage du chlore, du brome et de l'iode dans les matières organiques, caractérisée par la combustion de ces dernières au sein d'une bombe calorimétrique, en présence d'ammoniaque dans le cas des substances chlorées et bromées, d'une solution de potasse dans le cas des corps iodés, les halogénures formés étant ensuite dosés par les méthodes habituelles.

Dosage des quinones. — En vue de déterminer la constitution des *quinhydrones*, A. Valeur institua une méthode de dosage des *quinones* : il réduit ces corps par l'acide iodhydrique et il titre l'iode libéré ; inversement l'*hydroquinone* peut être oxydée en *quinone* par l'iode en présence de bicarbonate de sodium : il est donc pos-

sible de titrer successivement, dans la *quinhydrone*, la *quinone* et l'*hydroquinone*.

Titrage du sulfate de spartéine. — En collaboration avec Ch. Moureu, A. Valeur a montré que le *sulfate de spartéine* se prête aisément à un titrage acidimétrique à l'aide d'une solution alcaline, en présence de phtaléine de phénol ou de tournesol ; on mesure ainsi très exactement la moitié de l'acide combiné à la base.

Chimie pharmaceutique.

Les méthodes d'essai des médicaments organiques attirèrent à diverses reprises l'attention de A. Valeur.

Essai du sulfate de spartéine. — A. Valeur a proposé un essai du *sulfate de spartéine* basé sur une anomalie de solubilité de la spartéine qu'il avait observée : ce corps est moins soluble dans l'eau à chaud qu'à froid, d'où sa caractérisation par la production d'un trouble en chauffant légèrement une solution aqueuse limpide de titre approprié.

Essai des arsénobenzols commerciaux. — Avec la collaboration de L. Launoy, A. Valeur a effectué une longue et minutieuse étude critique des modes d'essai des *arsénobenzols* commerciaux, en particulier de celui connu sous le nom d'*indice D. M.*

Chimie biologique.

A diverses reprises A. Valeur eut à résoudre de difficiles problèmes d'analyse biologique ou alimentaire. Nous citerons en particulier son étude d'un liquide d'écoulement nasal, et celle d'un pain anormalement parfumé.

BIBLIOGRAPHIE

Action de la potasse alcoolique sur le tétraiodoéthène, *B. S. C.* (3), 1896, t. **15**, p. 514.

Quinones et hydroquinones, *C. R.*, 1897, t. **125**, p. 872 ; *B. S. C.* (3), 1898, t. **19**, p. 13.

Chaleur et formation de quelques quinones à poids moléculaires élevés, *C. R.*, 1898, t. **126**, p. 1148 ; *B. S. C.* (3), 1898, t. **19**, p. 511.

Sur les quinonoximes, *C. R.*, 1898, t. **126**, p. 1205 ; *B. S. C.* (3), 1898, t. **19**, p. 514.

Procédé de dosage des *p*-diphénols, *B. S. C.* (3), 1898, t. **19**, p. 758. — Sur le dosage des quinones benzéniques dérivées du benzène, *C. R.*, 1899 ; t. **129**, p. 552 ; *B. S. C.* (3), 1900, t. **23**, p. 58.

Sur le dosage des halogènes dans les composés organiques, *C. R.*, 1899, t. **129**, p. 1265 ; *B. S. C.* (3). 1900, t. **23**, p. 82 ; *B. S. P.*, 1900, t. **1**, p. 93.

Contribution à l'étude thermochimique des quinones. Recherches sur la constitution des quinhydrones, *A. C. P.* (7). 1900, t. **21**, p. 470.

Action des éthers d'acides bibasiques sur les composés organo-magnésiens, *C. R.*, 1901, t. **132**, p. 833.

Sur le tétraphéuylbutanediol et ses produits de déshydratation, *C. R.*, 1903, t. **136**, p. 694; *B. S. C.* (3), 1903, t. **29**, p. 683.

Sur la spartéine. Caractères généraux, action de quelques réducteurs (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1903, t. **137**, p. 194; *J. P. C.* (6). 1903, t. **18**, p. 502: *B. S. C.* (3], 1903, t, **29**, p. 1136.

Sur le sulfate de spartéine; composition, dosage volumétrique (avec CH. MOUREU), *J. P. C.* (6), 1903, t. **18**, p. 545.

Benzopinacone et benzopinacoline, *C. R*,, 1904, t. **139**, p. 480; *B. S. C.* (3), 1904, t. **31**, p. 1217.

Analyse d'un liquide d'écoulement nasal, *B. S. P.*, 1904, t. **10**, p. 327.

Sur la spartéine (avec CH. MOUREU), *B. S. C.* (3), 1905, t. **33**, p. 1234.

Sur la spartéine. Action de l'iodure de méthyle. Iodométhylates α et α' (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 1601; *B. S. C.* (3), 1905, t. **33**, p. 1237; *J. P. C.* (6), 1905, t. **22**, p. 481.

Sur la spartéine. Iodhydrates et iodhydrates d'iodométhylates α et α' (avec CH. MOUREU), *B. S. C.* (3), 1905, t. **33**, p. 1245; *J. P. C.* (6), 1905, t. **22**, p. 484.

Sur la spartéine. Action de la chaleur sur les iodhydrates d'iodométhylates α et α' (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 1645; *B. S. C.* (3), 1905, t. **33**, p. 1252: *J. P. C.* (6), 1905, t. **22**, p. 485.

Sur la spartéine. Action de l'iodure d'éthyle, iodoéthylates α et α' (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 49; *B. S. C.* (3), 1905, t. **33**, p. 1256; *J. P. C.* (6), 1905, t. **22**, p. 485.

Sur la spartéine, iodhydrates d'iodoéthylates (avec CH. MOUREU), *B. S. C.* (33), 1905, t. **33**, p. 1262.

Sur la spartéine. Action de l'iodure d'éthyle sur l'iodométhylate α et de l'iodure de méthyle sur l'iodoéthylate α (avec CH. MOUREU), *B. S. C.* (3), 1905, t. **33**, p. 1265.

Sur la spartéine. Caractère symétrique de la molécule (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 117.

Sur la spartéine. Hydrates de méthyl-diméthyl et triméthylspartéinium (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 261; *B. S. C.* (3), 1905, t. **33**, p. 1267; *J. P. C.* (6), 1905, t. **22**, p. 529.

Sur la constitution de la spartéine (avec CH. MOUHEU), *C. R.*, 1905, t. **141**, p. 328; *B. S. C.* (3), t. **33**, p. 1275; *J. P. C.* (6), 1905, t. **22**, p. 521.

Sur la spartéine (avec CH. MOUREU), *B. S. C.* (4), 1908, t. **3**, p. 674.

Sur la spartéine. Application de la réaction d'HOFMANN : méthylhémispartéine (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1907, t. **145**, p. 815; *B. S. C.* (4), 1908, t. **3**, p. 677.

Sur la spartéine. Existence de deux méthylspartéines isomériqnes (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1907, t. **145**, p. 929; *B. S. C.* (4), 1908, t. **3**, p. 680.

Sur la spartéine; α et β-méthylspartéines (avec CH. MOUREU). *B. S. C.* (4), 1908, t. **3**, p. 680.

Sur la spartéine. Isomérisations des sels d'α-méthylspartéine (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1907, t. **145**, p. 1184; *B. S. C.* (4), 1908, t. **3**, p. 691.

Sur la spartéine. Mode d'obtention de l'iodhydrate d'isospartéine (avec CH. MOUREU), *B. S. C.* (4), 1908, t. **3**, p. 694.

Sur un isomère de la spartéine, l'isospartéine (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1907, t. **145**, p. 1343; *B. S. C.* (4), 1908, t. **3**, p. 698.

Sur la spartéine. Constitution des méthylspartéines et de l'isospartéine (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1908, t. **146**, p. 79; *B. S. C.* (4), 1908, t. **3**, p. 704.

Sur un pain parfumé à la coumarine, *B. S. P.*, 1908, t. **15**, p. 623.

Relation de constitution entre l'α-méthylspartéine et l'isospartéine. Transformation réciproque de ces bases l'une dans l'autre, *B. S. C.* (4), 1909, t. **5**, p. 31.

Action des acides sur la diiodo-α-méthylspartéine, *C. R.*, 1908, t. **147**, p. 1318; *B. S. C.* (4), 1909, t. **5**, p. 591.

Préparation de l'isospartéine. Action de l'iodure de méthyle sur cette base (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 386; *B. S. C.* (4), 1911. t. **9**, p. 468.

Sur l'isospartéine. Un cas de stéréochimie à l'azote (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 527; *B. S. C.* (4), 1911, t. **9**, p. 470.

Sur la spartéine. Action de l'iodure de méthyle sur l'isospartéine (avec CH. MOUREU), *B. S. C.* (4), 1911, t. **9**, p. 473.

Sur la spartéine. Décomposition du méthylhydrate d'isospartéinium (avec CH. MOUREU), *B. S. C.* (4), 1911, t. **9**, p. 476.

Sur la spartéine. Méthylisospartéine (avec CH. MOUREU), *B. S. C.* (4), 1911, t. **9**, p. 479.

Dégradation de la spartéine. Formation d'un carbure d'hydrogène, le spartéilène (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 161; *B. S. C.* (4), 1912, t. **11**, p. 294.

Sur la spartéine. Passage de la diméthylspartéine au sparteilène (avec Ch. MOUREU), *B. S. C.* (4), 1912, t. **11**, p. 296.

La question de la symétrie de la spartéine (avec CH. MOUREU), *C. R.*, 1912, t. **154**, p. 309.

Recherches sur la constitution chimique de la spartéine (avec CH. MOUREU), *A. C. P.* (8), 1912, t. **27**, p. 245.

Sur une anomalie de solubilité de la spartéine, *C. R.*, 1917; t. **164**, p. 818; *B. S. P.*, 1919, t. **26**, p. 145.

Action de l'iodure de méthylène sur la des-diméthylpipéridine (diméthylaminopentène-1.4) (avec E. LUCE), *C. R.*, 1918, t. **166**, p. 163; *B. S. C.* (4), 1918), t. **23**, p. 173, 186.

Sur la réaction du groupe CH^2I fixé à l'azote (avec E. LUCE), *C. R.*, 1918, t. **166**, p. 392; *B. S. C.* (4), 1918), t. **23**, p. 190.

Préparation et essais de cyclisation de la des-diméthylpipéridine (avec E. LUCE), *B. S. C.* (4), 1918, t. **23**, p. 182.

Sur la présence d'un alcaloïde fixe dans le genêt à balai, *C. R.*, 1918, t. **167**, p. 26.

Sur un nouvel alcaloïde volatil du genêt à balai, *C. R.*, 1918, t. **167**, p. 163.

Action de l'eau oxygénée sur la spartéine et l'isospartéine (avec E. LUCE), *C. R.*, 1919, t. **168**, p. 1276; *B. S. P.*, 1920, t. **27**, p. 282.

Sur la production de l'acide éthylarsinique (avec R. DELABY), *B. S. C.* (4), 1920, t. **27**, p. 366.

Sur les alcools du type cinnamique (avec E. LUCE), *B. S. C.* (4), 1920, t. **27**, p. 611.
Sur la formation de l'acide lactique à partir des sucres, *B. S. P.*, 1921, t. **28**, p. 252.
Sur l'essai des novarsénobenzols (avec L. LAUNOY), *J. P. C.* (7), 1924, t. **30**, p. 366.
Sur la valeur de l'indice D. M. pour l'essai des arsénobenzènes (avec L. LAUNOY), *J. P. C.* (8), 1925, t. **1**, p. 4.
Quelques observations sur l'indice D. M. pour l'essai des arsénobenzènes (avec L. LAUNOY), *J. P. C.* (8), 1926, t. **3**, p. 193-506.
Sur le passage de la triméthylarsine à l'acide cacodylique (avec P. GAILLIOT), *C. R.*. 1927, t. **184**, p. 1559.
Sur l'oxydation de l'oxyde de cacodyle (avec P. GAILLIOT), *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 70.
Sur le mécanisme des réactions accompagnant la formation de l'huile de Cadet (avec P. GAILLIOT), *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 956.
Contribution à l'étude de l'huile de Cadet. — I. Passage de la triméthylarsine à l'acide cacodylique (avec P. GAILLIOT), *B. S. C.* (4), 1927, t. **41**, p. 1318.
Contribution à l'étude de l'huile de Cadet. — II. Sur l'oxydation de l'oxyde de cacodyle (avec P. GAILLIOT), *B. S. C.* (4), 1927, t. **41**, p. 1481.

Revues.

Sur la constitution de la morphine, *B. S. P.*, 1901, t. **3**, p. 152.
Les composés organomagnésiens, *B. S. P.*, 1902, t. **5**, p. 348.
Sur la constitution de la spartéine, *B. S. P.*, 1906, t. **13**, p. 214.
Les récentes applications de l'ozone en Chimie Organique, *Rev. Sc.*, 1909, t. **2**, p. 38.

Thèses et Livres.

Contribution à l'étude thermo-chimique des quinones. Recherches sur la constitution des quinhydrones, *Th. D. S.*, Paris, 1900.
L'arsenic. Chimie et Toxicologie, *Th. A. Ph.*, Paris, 1904.
Action de l'ozone sur les composés organiques, *Th. A. Ph.* Paris, 1909.
Traité de Chimie Organique d'après les théories modernes (avec A. BÉHAL), 2 vol. Paris, 1908-1911).
Collaboration au dictionnaire de WURTZ, 2e supplément.

ABRÉVIATIONS.

C. R., Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
B. S. C., Bulletin de la Société Chimique de France.
B. S. P., Bulletin des Sciences Pharmacologiques.
J. P. C., Journal de Pharmacie et de Chimie.
A. C. P., Annales de Chimie et de Physique.
Rev. Sc., Revue Scientifique.
Th. D. S., Thèse de Doctorat ès Sciences.
Th. A. Ph., Thèse d'Agrégation de Pharmacie.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1927

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. MEUNIER, THESMAR, Ch. MOUREU,

DELÉPINE, rapporteur,

du Président et du Secrétaire général.

MESSIEURS,

Le budget de l'exercice 1927 a dépassé très notablement celui de l'an dernier, atteignant 536.194 fr. 67 au lieu de 444.644 fr. 35, soit un supplément de 91.550 fr. 32. Aussi ne faut-il pas s'étonner que nous ayons eu un excédent de dépenses de 78.031 fr. 73. Si elle n'avait été tempérée par l'apport de 152.000 francs de la part des milieux officiels et par des recettes un peu plus fortes que l'an dernier, la situation deviendrait absolument intenable. L'état précaire de nos finances reste un grand sujet de souci pour notre Société; ses ressources financières restent toujours en arrière de sa prospérité morale, cependant évidente.

Voici d'ailleurs le détail de nos recettes et de nos dépenses.

Recettes. — Elles forment un total de 458.162 fr. 94 qui se subdivisent de la façon suivante :

1° Droits d'entrée et cotisations : 125.519 fr. en nouvelle augmentation de 4.140 fr. 20 sur 1926;

2° Compte dit du *Bulletin* (Masson) : 124.002 fr. au lieu de 103.988 fr. 67, en 1926, soit une augmentation de 20.013 fr. 33. Cette plus-value importante est presque due entièrement aux abonnements qui ont passé de 76.791 fr. à 94.518 fr. Les annonces ont fléchi de 390 fr.; les ventes d'années et de numéros divers se sont accrues de 2.676 fr. 33, se maintenant toujours aux environs de 20.000 fr. Notre vieux fonds nous apporte ainsi chaque année des ressources sur lesquelles nous ne pouvons évidemment pas nous appuyer avec certitude, mais qu'il est intéressant de constater;

3° Intérêts et revenus disponibles : 33.638 fr. 13, en avance de 9.773 fr. 04 sur l'an dernier; cette somme provient en partie du pla-

cement momentané de la somme mise à notre disposition par l'Union des Matières colorantes;

4° Revenus de dons et legs à affectation spéciale : 8.517 fr. 65;

5° Subventions de la Confédération pour extraits supplémentaires et de la Caisse des Recherches Scientifiques : 152.000 fr., soit 1.000 fr. de moins que l'an dernier;

6° Recettes extraordinaires : 12.882 fr. 24, dont 12.240 provenant de rachats de cotisations et 642 fr. 24, provenant de bénéfices sur remploi de titres sortis aux tirages; total supérieur de 586 fr. 43 à celui de 1925.

Dépenses. — Voici les trois principaux chapitres :

1° Administration et frais divers : 29.379 fr. 82, soit une augmentation de 4.659 fr. 14 sur l'an dernier. Trois articles, les conférences (+ 2.625 fr.) et les frais de recouvrement, de correspondance, etc. (+ 899 fr.) et les frais de propagande (+ 2.022) forment ensemble plus que l'augmentation en question;

2° Compte *Bulletin* : 486.057 fr. 20 contre 402.046 fr. 02 en 1926, soit 84.011 fr. 18 de plus. L'extension croissante de notre *Bulletin* et de ses Tables est la principale cause de cette augmentation considérable, les frais de papier et d'imprimerie n'ayant plus progressé sensiblement au cours de 1927; il faut y joindre l'élévation légitime des rétributions de nos collaborateurs (19.890 fr. 45 de plus); ajoutons que les frais d'expédition comptent à eux seuls pour 34.364 fr. 05, soit 8.200 fr. 08 en plus.

On remarquera les dépenses énormes occasionnées par les Tables annuelles : 68.307 fr. 60, auxquelles on pourrait encore ajouter une partie des frais d'expédition.

3° Réserves pour les tables décennales : 25.000 fr.; ce qui porte le total à 109.678 fr. 10. L'aperçu précédent sur les tables annuelles montre que nous sommes encore loin du chiffre nécessaire.

4° Réserves obligatoires : 8.517 fr. 65 pour les prix Adrian, Leblanc, Schutzenberger et le fonds Friedel, d'une part, et 12.240 fr., pour le rachat des cotisations, d'autre part.

C'est d'après ces résultats que notre compte s'établit cette année avec un déficit de 78.031 fr. 73.

Réserves. — Nous avons, comme l'an dernier, réservé 25.000 fr., pour les tables décennales 1917-1926. (En 1926, nous avions omis en parlant de la table annuelle, de mettre en ligne de compte 34.245 fr. 15 dépensés pour l'impression, ce qui eût porté le total à 56.691 fr. au lieu de 22.446 fr.). On peut se demander avec quelque inquiétude ce que coûteront les futures tables décennales. Le développement universel des études chimiques en rend la confection de plus en plus onéreuse.

Les réserves pour les prix n'offrent rien de spécial, étant obligatoires. Le moment est venu d'utiliser la part de la fondation Friedel qui est à distribuer; nous disions l'an dernier que cette part étant à la disposition de la Société, on pourrait s'en servir si la situation ne s'améliorait pas en 1927; nous estimons que nous devons

employer les 30.996 fr. 22 de la fondation à solder partiellement notre excédent de dépenses.

De même, nous proposons de prendre sur les fonds généreusement mis à notre disposition par l'Union des matières colorantes la somme de 30.069 fr. 71 qui n'a pas été placée; le reste nous sera d'un grand secours si le besoin s'en fait sentir. De la sorte, nous pouvons amortir nos dettes des exercices 1926 et 1927 (en tout 19.998 fr. 43 + 78.031 fr. 73, soit 98.030 fr. 16) et les ramener à 36.964 fr. 23. Nous ne jugeons pas utile de les abaisser à un chiffre moindre, ce qu'on pourrait faire en touchant, par exemple, à la réserve créée pour la bibliothèque, car nous espérons bien que des mesures sérieuses vont être prises pour empêcher un nouveau déficit en 1928.

Les deux seules propositions acceptables sont : ou abaisser le volume de la documentation dans les limites de nos actuelles ressources, ou augmenter nos recettes en élevant le prix des cotisations et des abonnements. Nous envisagions déjà cette dernière éventualité l'an dernier; il serait logique de s'y résoudre, notre *Bulletin* étant d'un bon marché exceptionnel vis-à-vis des publications étrangères du même ordre.

Budget prévisionnel. — Nous basant sur l'exercice écoulé, nous avons estimé que nous atteindrions 426.000 fr. de recettes. Les dépenses d'administration de la Société et d'organisation des conférences de la propagande, celles des prix, etc., atteignent 71.866 fr. 65; il restera donc 354.000 fr. environ pour la publication du *Bulletin* et de ses tables annuelles; ce qui est sûrement *insuffisant*, d'environ 100.000 francs. Nous soulignons ces chiffres pour bien montrer la nécessité de relever le montant des droits d'entrée, des cotisations et des abonnements.

Portefeuille. — Il n'a pu naturellement s'accroître. Cette année, cependant, nous le ferons bénéficier du placement obligatoire du rachat des cotisations (plusieurs années) et du montant du prix Ancel. La partie à remployer de la fondation Friedel pourra s'y joindre lorsqu'elle sera suffisante.

Nous vous prions de bien vouloir ratifier le présent rapport et de remercier bien vivement notre trésorier, M. Detœuf, du concours éclairé et du dévouement qu'il apporte dans la gestion de nos affaires.

Le rapporteur : M. Delépine.

COMPTES DE L'EXERCICE 1927

Recettes ordinaires.

		fr. c.
Cotisations et droits d'entrée		125 519 »
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts.	12 155 78	
Intérêts sur comptes courants	1 103 92	
		43 259 70
Compte du Bulletin :		
Annonces	6 535 »	
Abonnements	94 518 »	
Ventes d'années et numéros divers.	22 949 »	
Subvention pour extraits supplémentaires	127 500 »	
Subvention Caisse des Recherches scientifiques	25 000 »	
		276 502 »

Recettes extraordinaires.

Rachats de cotisations	12 240 »	
Bénéfice sur remploi des titres aux tirages.	642 21	
		12 882 21
		458 162 91
Excédent de dépenses		78 031 73
		536 194 67

DÉPENSES

Indemnité du Secrétaire général	3 000 »	
Appointements de l'Agent	6 000 »	
— du Bibliothécaire	2 000 »	
Loyer	3 000 »	
Service de la salle	752 »	
Contributions et assurances	594 55	
Conférences	3 945 »	
Gratifications diverses	1 020 »	
Frais de recouvrement, de correspondance, etc	4 062 57	
Impressions diverses	281 85	
Cotisation Fédération nationale de Chimie	400 »	
Frais de propagande	2 347 50	
Droits de garde des titres	780 90	
Divers	1 195 46	fr. c.
		29 379 82
Réserves pour prix Adrian	2 000 »	
— — Schutzenberger	166 65	
— — Leblanc	250 »	
— — Fonds Friedel :		
à distribuer	5 490 90	
à remployer	610 10	
— provenant rachat des cotisations ..	12 210 »	
		20 757 65
A reporter		50 137 47

			fr. c.
Report			50 137 47
Compte du Bulletin			
Impression du *Bulletin* (factures Dupont)		272 290 05	
(Dont 126 213 fr. 40 pour documentation et 45 781 fr. 15 pour la table annuelle.)			
Factures papier		66 478 25	
(Dont 31 210 fr. 05 pour documentation et 11 213 fr. 95 pour table annuelle.)			
Frais d'expédition des Bulletins :			
Facture Dupont	20 805 60		
— Masson	13 558 45		
		34 864 05	
Abonnements aux périodiques		13 045 45	
Honoraires des Rédacteurs :			
Rédacteur en chef	10 000 »		
Secrétariat de la rédaction	6 000 »		
Bulletin (documentation)	47 566 90		
Table annuelle	11 312 50		
		74 879 40	
Annuité pour table décennale		25 000 »	
			486 057 20
			536 194 67

RÉSERVES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1927.	1927.	DISTRIBUÉ OU EMPLOYÉ EN 1927.	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1927
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables décennales 1917-1926	81 678 10	25 000 »	» »	109 678 10
Réserve pour Bibliothèque	12 557 80	» »	» »	12 557 80
Prix Schutzenberger	166 65	166 65	» »	333 30
— Nicolas Leblanc	250 »	250 »	» »	500 »
— Adrian	1 500 »	2 000 »	2 000 »	1 500 »
Fondation Friedel :				
à distribuer	25 505 32	5 490 90	30 996 22	»
à remployer	1 880 »	610 10	» »	2 490 10
Rachat des cotisations	14 422 85	12 240 »	» »	26 662 85
Prix Ancel	1 386 »	9 000 »	» »	10 386 »
Union des Matières colorantes	30 069 71	» »	30 069 71	»
	172 416 43		63 065 93	164 108 15
A ajouter :				
Excédent des Recettes 1925				637 80
				164 745 95
A déduire :				
Excédent de Dépenses de 1926 et 1927 restant à solder		36 964 23		36 964 23
				127 781 72

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1928

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	125 000	»
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts sur obligations	40 000	»
Abonnements Masson	90 000	»
Annonces	6 000	»
Subventions	150 000	»
Ventes d'années du *Bulletin*	15 000	»
Total des recettes	426 000	»

Dépenses.

	fr.	c.
Indemnité du Secrétaire général	3 000	»
Appointements du Rédacteur en chef	10 000	»
Secrétariat de la rédaction	6 000	»
Appointements de l'Agent	6 000	»
— du Bibliothécaire	2 000	»
Loyer	3 000	»
Service de la salle	750	»
Contributions et assurances	800	»
Conférences	6 000	»
Gratifications diverses	1 200	»
Frais de recouvrements, de correspondance, etc	4 500	»
Frais de propagande, impressions, circulaires	4 000	»
Abonnements aux journaux	15 000	»
Droits de garde	800	»
Cotisation à la Fédération nationale de chimie	400	»
Prix triennal Schützenberger	166	65
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
— Adrian	2 000	»
Réserve pour fonds Friedel	6 000	»
Total des dépenses	71 866	65

Laissant disponible pour la publication du *Bulletin* et de ses Tables	354 000	»

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 MARS 1928.

Présidence de M. G. URBAIN, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Georges NICHITA, COLIN, Luigi ALESSANDRI, HÖNIGSCHMIDT. A. MASCHMEIJEH.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Louis BLARINGHEM, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, station de recherches Berthelot à Meudon-Bellevue (S.-et-O.), présenté par MM. LESPIEAU et Ch. MOUREU;

MM. Jean COULET, ingénieur-chimiste I. C. T., 16, avenue Denis, à Hyères (Var) et Daniel RICARD, 49, rue Barthélemy, à Marseille;

présentés par MM. BERG et RIVALS ;

M. André GANAGGÉ, pharmacien de 1re classe, assistant au laboratoire de Chimie de la Clinique médicale de l'Hôpital St-Antoine, 33, rue des Ecoles, présenté par MM. Ch. O. GUILLAUMIN et M. TIFFENEAU;

M. G. W. KOULIKOW, docent à l'Université de Moscou, laboratoire de Chimie analytique, rue Herzen, à Moscou, présenté par MM. N. ZÉLINSKY et W. LONGUINOF;

M. le professeur Ettore BELLONI, 18, via San Vittore, à Milan, présenté par MM. ROCHÉ et FOURNEAU.

Un pli cacheté a été déposé le 20 mars 1928 par MM. L. BERT et P. Ch. DORIER.

Un aspect du problème de la valence en Chimie minérale.

M. DUTOIT fait, de ses façons de voir, un très bel exposé, dont le texte paraîtra an *Bulletin*.

Au sujet d'un travail publié par Bateman et Marvel sur la déshydratation du pseudobutyldiphénylcarbinol.

Mme RAMART rappelle qu'elle a publié aux *Ann. de phys. et chim.*, en 1913, un mémoire sur la préparation et la déshydratation d'alcools tertiaires de formule :

$$\begin{matrix} Ar \\ C^6H^5 \end{matrix} \!\!>\! \underset{\displaystyle |\atop\displaystyle OH}{C} - C \!\!\begin{matrix} \diagup R_1 \\ - R_2 \\ \diagdown R_3 \end{matrix}$$

A ce moment elle n'avait pu élucider la nature des transformations intramoléculaires qui s'effectuent lors de la formation des carbures. Elle avait à ce moment suggéré pour l'un d'eux la structure d'un cyclopropane.

Ayant repris cette étude il y a quelques années ((*C. R.*, t. **179**, p. 276 et 400, *Bull.* [4], t. **35**, p. 1075), Mme Ramart a montré que dans cette réaction, tout se passe (soit pour l'alcool ou le chlorure) comme s'il y avait une permutation entre OH ou Cl et l'un des radicaux, puis formation du carbure par élimination de H^2O ou de HCl sur le composé intermédiaire ainsi formé. En particulier pour le pseudobutyldiphénylcarbinol ou son éther chlorhydrique, la réaction se ferait suivant le processus :

$$\underset{\text{(I)}}{(C^6H^5)^2{=}\underset{OH}{\underset{|}{C}}{-}\underset{CH^3}{\underset{|}{C}}\begin{array}{l}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{array}} \;\longrightarrow\; \underset{\text{(II)}}{(C^6H^5)^2{-}\underset{CH^3}{\underset{|}{C}}{-}\underset{OH}{\underset{|}{C}}\begin{array}{l}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{array}} \;\searrow$$

$$\underset{\text{(III)}}{\begin{array}{r}(C^6H^5)^2\diagdown\\ CH^3\diagup\end{array}C{-}C\begin{array}{l}\diagup CH^3\\ \diagdown\!\!\diagdown CH^2\end{array}}$$

$$\underset{\text{(IV)}}{(C^6H^5)^2{=}\underset{Cl}{\underset{|}{C}}{-}\underset{CH^3}{\underset{|}{C}}\begin{array}{l}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{array}} \;\longrightarrow\; \underset{\text{(V)}}{(C^6H^5)^2{=}\underset{CH^3}{\underset{|}{C}}{-}\underset{Cl}{\underset{|}{C}}\begin{array}{l}\diagup CH^3\\ \diagdown CH^3\end{array}} \;\nearrow$$

Mme Ramart a réalisé la synthèse des composés intermédiaires II et V qui n'avaient pas encore été signalés. La réaction se fait bien suivant le schéma indiqué.

Mlle Bateman et M. Marvel, qui n'ont certainement pas eu connaissance de ce travail, ont repris tout dernièrement (*Am. chem. Soc.*, novembre 2927), l'étude de la déshydratation du pseudobutyldiphénylcarbinol. *Ils donnent la même interprétation du phénomène, réalisant la synthèse de l'alcool II par la méthode employée par Mme Ramart et arrivent aux mêmes résultats. Les conclusions sont également identiques à celles énoncées par Mme Ramart.*

Une seule divergence : en effectuant l'oxydation chromique du carbure (III) Mme Ramart a obtenu une petite quantité d'un acide fondant à 173° de formule brute $C^{17}H^{18}$. Mlle Bateman et M. Marvel ayant oxydé ce même carbure par l'ozone ont obtenu la diphénylbutanone, qu'ils ont traitée par le brome et la soude. Ils ont ainsi obtenu l'acide α.α-diphényl propionique. Ce dernier acide fondant à 173°, comme l'acide décrit par Mme Ramart, ces savants ont pensé que ces deux acides étaient Identiques et n'ont pas essayé de *reproduire l'acide en C^{17}, en procédant à l'oxydation chromique du carbure (III).*

Or, ces acides sont différents ainsi que le montrent d'une part les résultats analytiques et d'autre part le point de fusion de leur mélange qui fond entre 145 et 150° alors que chacun de ces acides fond à 173°.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 16 MARS 1928.

Présidence de M. MEUNIER, *vice-président.*

Absorption ultra-violette de la pulégone et de l'isopulégone.

M. J. SAVARD a étudié les courbes d'absorption ultra-violette de la pulégone et de l'isopulégone pour contrôler l'exactitude des résultats obtenus antérieurement, qui avaient montré que la pulégone extraite par simple distillation de l'essence de menthe pouliot contient 15 à 18 0/0 d'isopulégone (*C. R.*, 1926, t. **182**, p. 422).

La courbe de la pulégone β pure, extraite par l'intermédiaire de sa combinaison bisullltique, présente deux maxima distincts. Le moins accusé correspond au CO [max. $= \frac{1}{\lambda} = 30664$; log $\varepsilon = 1,56$] et l'autre à la liaison éthylénique [max. $= \frac{1}{\lambda} = 41254$; log $\varepsilon = 3,95$]. Le déplacement vers le rouge du premier maximum, sous l'influence de la double liaison conjuguée, est de 260° Å environ, et conforme aux résultats généraux de V. Henri.

La courbe de l'isopulégone pure ne présente qu'un seul maximum, dû à la liaison éthylénique [max. $= \frac{1}{\lambda} = 11152$; log $\varepsilon = 3,243$], car les deux bandes d'absorption sont tellement élargies et rapprochées qu'elles se pénètrent réciproquement.

En réalisant des mélanges variables de pulégone et d'isopulégone l'auteur a constaté que la pulégone de distillation (après avoir été agitée avec une solution de KOH) possède exactement la même courbe que le mélange à 85 0/0 de pulégone et 15 0/0 d'isopulégone. Si la pulégone de distillation n'est pas au préalable agitée avec KOH, il se produit alors une exaltation du maximum dû à la double liaison (présence probable d'un peu d'énol).

La pulégone de distillation est donc bien un mélange des deux formes suivant les proportions déjà trouvées par l'analyse par l'ozone (*C. R.*, 1925, t. **181**, p. 589).

Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin*.

Action de la lumière sur les dérivés diazoïques.

MM. A. SEYEWETZ et D. MOUNIER ont étudié l'action des rayons ultra-violets sur les dérivés diazoïques en solution en choisissant tout d'abord, comme type, l'*acide diazosulfanilique* qui peut être facilement obtenu à l'état pur et sec et qui est stable à la température ordinaire. La marche de la décomposition était suivie en mesurant, d'une part, le volume d'azote dégagé, et, d'autre part, la quantité de diazoïque restant dans la solution.

Ils ont reconnu que le dégagement gazeux est sensiblement proportionnel à la durée d'insolation jusqu'à ce qu'il corresponde à

90 0/0 euvirou du dérivé diazoïque initial. A ce moment, il u'y a plus de diazoïque dans la solution, la fraction déficitaire ayant servi à former une matière colorante par copulation avec le phénol formé dans la décomposition.

Dans des essais faits avec l'acide *diazosulfanilique* et le *diazonaphtolsulfonate de sodium-1.2.4*, les auteurs ont étudié l'influence de l'acidité et de l'alcalinité des solutions sur la vitesse de décomposition. Ils ont reconnu que pour les P_H inférieurs à 7 (réaction acide) les diazoïques ont une grande sensibilité à la lumière tandis qu'ils sont relativement stables à la chaleur. Par contre si le P_H est supérieur à 7 (réaction alcaline) l'action des radiations ultra-violettes devient très faible tandis que la sensibilité à la chaleur augmente considérablement.

D'autre part, la vitesse de décomposition par la lumière augmente peu avec la température, mais lorsque le diazoïque commence à être décomposé par la chaleur l'action de la lumière décroît au fur et à mesure que la température s'élève et finalement devient à peu près nulle.

Les auteurs ont examiné l'influence des radicaux électronégatifs substitués dans le noyau sur la sensibilité aux radiations ultra-violettes. Ceux-ci exercent un effet inverse de celui qu'ils produisent vis-à-vis de la chaleur. Ces radicaux peuvent être classés d'après les sensibilités décroissantes qu'ils confèrent à la molécule dans l'ordre suivant :

1	2	3	4	5
OH	SO^3H	CO^2H	NO^2	Cl

Dans le cas des trois nitranilines, la position qu'occupe le radical NO^2 par rapport au groupement diazoïque ne paraît pas avoir d'influence sur la sensibilité à la lumière.

Dans le cas des diazoïques sulfonés ou hydroxylés la réaction de décomposition est complète et aboutit au phénol correspondant. Par contre, dans les autres cas, on arrive à un état d'équilibre au delà duquel la lumière n'a aucune action. Cette décomposition partielle est accompagnée de la précipitation d'un produit brun qui, dans le cas de l'acide paraminobenzoïque, est formé par un mélange d'acides parachloro et paraoxybenzoïque et par un oxyde de phényle dinitré avec les dérivés diazoïques des nitranilines.

Société chimique de France. — Section de Marseille

SÉANCE DU 7 MARS 1928.

Présidence de M. MOITESSIER, *président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

Sur la décomposition par l'eau de l'acide carbamique et des carbamates.

MM. TIAN et MATTI exposent ce qui suit :

L'acide carbamique n'est connu que par ses sels. Les carbamates

subissent au contact de l'eau une hydrolyse généralement assez rapide. Cette décomposition présente une particularité intéressante.

Drechsel a trouvé, en effet, que la transformation des carbamates en carbonates était sensiblement ralentie par la présence d'ammoniaque en grand excès. On ne peut accepter l'idée qui se présente d'abord d'attribuer l'action antagoniste de l'ammoniaque à l'augmentation de la concentration des ions NH^4 car l'hydrolyse des carbamates avec formation d'un sel d'ammonium est pratiquement irréversible en solution aqueuse étendue.

L'hypothèse suivante rend, au contraire, parfaitement compte des faits.

On admet que l'acide carbamique au contact de l'eau subit une hydrolyse rapide tandis que les sels eux-mêmes ne la subissent pas. Mais par suite de l'hydrolyse *saline* (hydrolyse tout à fait distincte de la précédente) de l'acide carbamique est libéré, d'où la transformation finale en carbonate.

Cette théorie permet d'expliquer toutes les particularités observées :

1° On se rend compte ainsi des différences de vitesse de décomposition des divers carbamates; ceux, comme le carbamate d'ammonium, dont la base est faible, présenteront une forte hydrolyse saline et par suite une rapide transformation en carbonate. Au contraire, les carbamates de Na et de K seront beaucoup plus stables;

2° On comprend encore qu'un excès d'ammoniaque (agissant par ses ions OH) puisse, en faisant rétrograder l'hydrolyse saline, stabiliser tous les carbamates comme l'a signalé Drechsel; en outre cette action, qui ne doit pas être spécifique de l'ammoniaque, est très prononcée avec les bases fortes. C'est ce que les auteurs ont pu constater facilement. Par exemple la simple présence d'eau de chaux fait passer de 5 à 60 secondes le temps nécessaire pour, qu'après dissolution, le carbamate de calcium laisse apparaître un trouble de carbonate de calcium. De même la présence de soude étendue stabilise la solution des carbamates alcalins;

3° On conçoit d'autre part que l'hydrolyse saline d'un carbamate, et par suite son hydrolyse organique, soit gênée par la réaction alcaline du carbonate formé. Lorsque le carbonate est peu soluble cette action stabilisante est faible, et d'autant plus faible que le carbonate sera moins soluble. C'est vraisemblablement pour cette raison que le carbamate de strontium, métal dont le carbonate est le moins soluble des trois carbonates alcalino-terreux, est aussi le moins stable des carbamates de cette série;

4° Enfin l'hypothèse faite relative à la non-décomposition par l'eau des carbamates est corroborée par ce fait que les éthers-sels de l'acide carbamique sont très stables en solution aqueuse.

Sur les huiles de pépins de raisins.

M. L. Margaillan expose qu'il n'y a pas de différence, comme d'aucuns ont cru le remarquer, entre les belles huiles de pépins de raisins (pas plus qu'entre les pépins eux-mêmes) provenant

d'Algérie et celles des mêmes cépages provenant du Midi de la France, lorsque les pépins ont été recueillis et traités avec soin.

Les caractères généraux des huiles de pépins de France ou d'Algérie cadrent bien avec ceux que donnent les auteurs sérieux d'Italie ou d'Amérique. On peut parler de l'*huile* de pépins de raisins avec autant de raisons que de l'*huile* d'arachide, ou de maïs.

Au point de vue viscosité l'huile de pépins de raisins appartient au même groupe que l'huile de maïs ou l'huile d'olives dont les courbes $\eta = f(T)$ déterminées avec M. Rosello s'intercalent admirablement et donnent les mêmes valeurs sensiblement pour les rapports $\left(\frac{\eta_{20}}{\eta_{40}}\right)$ (= 2,15 environ) et $\left(\frac{\eta_{20}}{\eta_{60}}\right)$ (= 4,3), tandis que l'huile de ricin donne 3,7 et 12,2. Rien ne subsiste donc de la prétendue parenté de ces deux huiles que nous avons toujours niée.

Il était intéressant de rechercher ce que donnent les mélanges d'huiles de ricin et de pépins de raisins que l'on a tenté de substituer à l'huile de ricin. Nous avons déterminé avec M. Roberty les courbes $\eta_C = f(T)$ des mélanges à concentrations variées en fonction de la température.

Le rapport $\left(\frac{\eta_{20}}{\eta_{60}}\right) = \varphi(C)$ varie naturellement de 12,2 à 4,3 selon la valeur de C d'après une loi qui n'a rien de linéaire et qui montre une grande sensibilité pour les faibles teneurs en huile de pépins.

Sur les isoamylamines et les sels halogénés du mercure.

M. Coulet a entrepris cette étude dans le but essentiel de mettre en évidence, une fois pour toutes, avec le cas particulier des isoamylamines, la loi générale de réaction des amines et des sels halogénés du mercure, réagissant dans les conditions habituelles :

1° En solution aqueuse, $HgBr^2$ et $HgCl^2$ donnent, à froid, avec l'amine primaire, les deux seuls types de combinaison :

C^5H^{11}-NH-Hg- (halog.)
  H (halog.)   et C^5H^{11}-NH-Hg- (halog.)

Il est possible d'orienter rigoureusement la réaction vers l'un ou l'autre de ces composés et, en particulier, le produit de substitution doit être envisagé comme le résultat d'une réaction secondaire admettant la formation préalable du dérivé d'addition ; l'équation de sa formation se ramène à celle très générale du déplacement de la base d'un sel par une base plus forte.

En solution froide, alcoolique ou éthérée, la seule combinaison obtenue est du type addition.

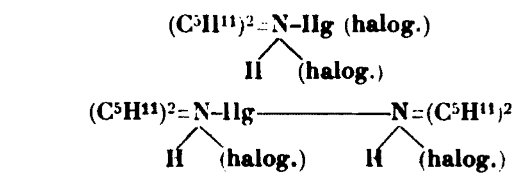
HgI^2 qui, en milieu aqueux, donne la seule combinaison : C^5H^{11}-NH-Hg.I (insoluble dans l'eau au contraire des précédentes
  I H
du même type), la fournit bien cristallisée et plus stable en milieu

éthéré. La méthode un peu spéciale utilisée ici, permet d'obtenir également : C^5H^{11}-NH-Hg-NH-C^5H^{11} et, avec quelques modifications, le dérivé bromé correspondant;

(sous chaque NH-Hg : I H)

2° Pour $HgCl^2$ et $HgBr^2$, la préparation et l'étude, en milieu alcoolique, des combinaisons type :

de :



montre bien l'impossibilité de les obtenir en milieux aqueux : l'action hydrolysante, très nette pour les composés de ce dernier genre, est totale pour ceux du premier. Les bases correspondantes sont des corps poisseux, très rapidement altérables.

Avec HgI^2, la seule combinaison possible, en solution éthérée, est celle du premier type ;

3° L'étude seulement amorcée de $(C^5H^{11})^3\equiv N$, montre déjà bien l'instabilité plus grande encore des produits de réaction. Il a été jusqu'à présent impossible de séparer aucun dérivé iodé.

En résumé : le milieu joue un rôle essentiel dans la préparation de ces composés qu'il est toujours possible d'obtenir directement sans mélange. Leur stabilité va décroissant des dérivés de l'amine primaire à ceux de l'amine tertiaire; des dérivés chlorés aux dérivés iodés; des composés d'addition et ceux de substitution. Leurs réactions s'interprètent de la façon la plus simple, à condition de les rattacher à la forme type H^2=N-Hg-Cl donnée par le « précipité infusible ».

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 29 MARS 1928.

Présidence de M. DERRIEN, *président*.

M. GODCHOT et Mlle CAUQUIL ont étudié l'action des déshydratants sur la pinacone de la subérone. Par action, vers 125°, soit de l'acide sulfurique dilué, soit de l'acide oxalique dilué, sur cette pinacone, on obtient deux corps, l'un solide, l'autre liquide.

Le premier, qui fond à 72°, ainsi que l'analyse et la cryoscopie le démontrent, répond à la formule $C^{14}H^{24}O$; c'est une cétone car, hydrogéné, il fournit un alcool. $C^{14}H^{26}O$, cristallisé, fusible à 41°, dont la phényluréthane fond à 156°. Les auteurs estiment que cette

cétone n'est autre chose que l'hexaméthylène-1.1-cyclooctanone-2-

$$\begin{array}{l} CH^2-CH^2-CH^2 \diagdown \quad\quad\quad \diagup CH^2-CH^2-CH^2 \\ \qquad\qquad\qquad C \text{———} C \\ CH^2-CH^2-CH^2 \diagup \quad\quad\quad \diagdown CH^2-CH^2-CH^2 \\ \qquad\qquad\quad O\vdots H \quad OH \end{array} \rightarrow$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad CO \quad CH^2-CH^2-CH^2 \\ CH^2-CH^2-CH^2 \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad C\text{—}CH^2-CH^2-CH^2 \\ CH^2-CH^2-CH^2 \diagup \end{array}$$

En effet, l'oxydation par l'acide nitrique de cette cétone leur a fourni un acide fusible à 116°, qui, analysé ainsi que son sel d'argent, se révèle être l'acide hexaméthylène-1.1-subérique dont l'oxydation plus avancée conduit à l'acide hexaméthylène-malonique qui est liquide.

Le corps liquide, isolé plus haut, est un carbure $C^{14}H^{22}$ et il résulte de l'élimination de deux molécules d'eau; oxydé par le permanganate de potassium, il donne surtout de l'acide pimélique. Ce carbure qui bout à 149-150° sous 19 mm. est sans doute le $\Delta_{1.1}$-dicycloheptène ($d_{19} = 0,9736$; $n_D^{19} = 1,526$; R. M. trouvée : 59,90. Calculée pour $C^{14}H^{22}$ $|\!\!=$ = 59,52).

Ces faits s'accordent très bien avec ceux signalés par Meiser lors de la déshydratation de la pinacone de la cyclopentanone qui lui avait fourni la tétraméthylène-1-cyclohexanone-2 et ceux indiqués par M. Tabouriech qui, par déshydratation de l'isopropylcyclohexylpinacone, a obtenu la 2.2-diméthylcycloheptanone.

M. Godchot et Mlle Cauquil indiquent un nouveau procédé permettant de passer d'un composé hydrocyclique en C^7 à un composé hydrocyclique en C^6 et basé sur l'action de 2 molécules d'un organomagnésien, RMgX, sur une molécule d'α-chlorocycloheptanol (Ebullition : 98° sous 16 mm.).

Le mécanisme de la réaction peut très vraisemblablement s'expliquer de la façon suivante ;

$$\begin{array}{l} CH^2-CH^2-CH^2 \diagdown \\ \qquad\qquad\quad \uparrow \quad\; CHO\vdots MgX \\ CH^2-CH^2-CH \;\angle\; \vdots Cl \end{array} \rightarrow MgXCl + \begin{array}{l} CH^2-CH^2-CH^2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH^2-CH^2-CH-CHO \end{array}$$

l'aldéhyde hexahydrobenzoïque prenant naissance transitoirement réagirait ensuite normalement sur la deuxième molécule d'organomagnésien pour engendrer un alcool secondaire de formule générale, $C^6H^{11}.CHOH.R$. La transposition moléculaire constatée peut se rapprocher de celle déjà indiquée par M. Tiffeneau qui a montré (*Bull. Soc. chim.*, 1914, t. **15**, p. 80) que, par action de NO^3Ag sur l'iodhydrine du cyclohexène, on obtient l'aldéhyde cyclopentanique. Dans leur réaction, les auteurs constatent en outre que l'alcool qui prend naissance est toujours accompagné d'une certaine quantité de carbure qui en dérive par perte d'une molécule d'eau.

A titre d'exemple, M. Godchot et M[lle] Cauquil ont fait réagir sur l'α-chloroheptanol, $CH^3.MgI$ et $C^6H^5.MgBr$.

Avec CH^3MgI, ils ont obtenu le méthylcyclohexylcarbinol, $C^6H^{11}.CHOH.CH^3$ qu'ils ont identifié avec celui préparé par action de $CH^3.CHO$ sur $C^6H^{11}MgBr$ (même point d'ébullition : 189°,5 (corr.); même point de fusion du phtalate acide, 135°). De plus l'alcool, isolé par eux, oxydé, leur a bien fourni l'hexahydro-acétophénone, $C^6H^{11}.CO.CH^3$ (semicarbazone, P. F. 175° ; oxime, P. F. 64°). Ils signalent aussi dans la réaction initiale la formation d'une certaine quantité de carbure C^8H^{14} qui résulte de l'élimination d'une molécule d'eau, aux dépens de l'OH alcoolique. Ce carbure déjà connu (Eb. = 135-136°) leur a fourni un nitrosate, P. F. vers 140°, un nitrosochlorure, P. F. vers 130° et un nitropipéridide, P. F. 108-109°.

Avec C^6H^5MgBr, on a obtenu un alcool bouillant vers 161-162° sous 15 mm. qui régénéré de son phtalate acide (P. F. 162-163°) cristallise et fond à 48-49° ; sa phényluréthane est fusible à 146-147°. Pour identifier cet alcool et montrer qu'il était bien identique à celui que l'on obtient par action de $C^6H^5.CHO$ sur $C^6H^{11}.MgBr$, on a préparé à nouveau cet alcool déjà obtenu par MM. Sabatier et Mailhe et par MM. Auwers et Treppmann. Cet alcool, qui est le phénylcyclohexylcarbinol, $C^6H^5.CHOH.C^6H^{11}$, fond à 48-49° (MM. Auwers et Treppmann indiquent 50°). Sa phényluréthane est fusible à 146-147° et son phtalate acide à 162-163°. Il y a donc identité parfaite entre les 2 alcools provenant des deux origines. On a isolé aussi dans la réaction initiale une certaine quantité de carbure éthylénique $C^{13}H^{16}$, bouillant vers 140-141° et résultant de la déshydratation du phénylcyclohexylcarbinol.

MM. Godchot et Bedos, à la suite des faits exposés ci-dessus, ont été amenés, à vérifier si le corps obtenu par eux dans l'action de CH^3MgI sur l'oxyde de cyclohexène ou sur l'α-chlorocyclohexanol (*Bull. Soc. chim.*, t. **37**, 1925, p. 1451) et décrit par eux sous le nom d'o-méthylcyclohexanol (*cis*), Eb. = 166° (corr.), phényluréthane, P. F. 71°, phtalate acide, P. F. 128°, était bien un o-méthylcyclohexanol et non pas un isomère chimique, le méthylcyclopentylcarbinol, $C^5H^9.CHOH.CH^3$. Leur attention avait déjà été attirée il y a un an (*Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 764) sur ce point à la suite de la découverte par MM. Gough, Huter et Kenyon d'un autre o-méthylcyclohexanol *cis*, ce qui, contrairement à la théorie de Baeyer, aurait porté à 3 le nombre des o-méthylcyclohexanols, un *trans* et deux *cis*.

Les auteurs, avec la collaboration de M[lle] Cauquil, démontrent aujourd'hui que leur alcool (soi-disant *o*-méthyicyclohexanol *cis*) n'est autre chose que le méthylcyclopentylcarbinol. En effet, par action de l'aldéhyde acétique sur le bromure de cyclopentylmagnésien, ils obtinrent par une autre voie cet alcool, possédant les mêmes propriétés physiques et chimiques (point d'ébullition, 164-165°, phényluréthane, P. F. 71° ; phtalate acide, P. F. 128°) que celles indiquées plus haut pour le corps issu de l'action de CH^3MgI sur l'oxyde de cyclohexène ou l'α-chlorocyclohexanol; dans ces dernières réactions, le cycle en C^6 se rompt donc avec passage au

cycle en C^5, de la même façon probable et indiquée plus haut, lors du passage du cycle en C^7 au cycle en C^6, c'est-à-dire, ainsi que M. Tiffeneau l'a démontré dans l'action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine du cyclohexène, avec formation intermédiaire d'aldéhyde cyclopentanique, tout au moins dans le cas de l'[illegible]-chlorocyclohexanol.

MM. Vavon et Mitchovitch viennent de vérifier aussi que le composé obtenu par action de $C^6H^{11}MgBr$ sur l'oxyde de cyclohexène ou l'α-chlorocyclohexanol n'était pas un *o*-cyclohexylcyclohexanol mais du cyclopentylcyclohexylcarbinol (*C. R.*, 1928, t. [illegible], p. 702).

Par oxydation chromique du méthylcyclopentylcarbinol, les auteurs ont obtenu l'acétylcyclopentane (Éb. (corr.) = 158-160°, P. F. 147-148°).

Il est à remarquer en outre que dans l'action de CH^3MgI ou de C^6H^5MgBr sur l'α-chlorocycloheptanol, M. Godchot et M[lle] Cauquil n'ont obtenu qu'un seul corps, le passage du cycle en C^7 ou cycle en C^6 se faisant *intégralement*.

MM. Godchot et Bedos signalent qu'il ne doit pas en être de même dans l'action de CH^3MgI sur l'oxyde de cyclohexène ou sur l'α-chlorocyclohexanol, car dans leurs recherches antérieures, ils ont dû obtenir, souvent, sinon chaque fois, ayant répété l'opération un grand nombre de fois, un mélange d'*o*-méthylcyclohexanol et de méthylcyclopentylcarbinol, puisque l'oxydation du produit de la réaction (non régénéré du phtalate-acide P. F. 128°) leur avait fourni de l'*o*-méthylcyclohexanone (semicarbazone, P. F. 191°); la présence probable de l'acétylcyclopentane leur ayant échappé, ils avaient conclu à la formation unique d'un *o*-méthylcyclohexanol. De nouvelles recherches sont entreprises pour vérifier ces derniers points, mais d'ores et déjà, il n'en reste pas moins nettement démontré que le corps décrit par eux sous le nom d'*o*-méthylcyclohexanol (*cis)* n'est en réalité que du méthylcyclopentylcarbinol et qu'actuellement il n'existe que deux o-méthylcyclohexanols.

MM. E. Derrien et Ch. Benoit ont étudié les *urines d'un cas de porphyrie aiguë* terminé par la mort. Ils ont noté la pauvreté relative en coproporphyrine et la richesse en uroporphyrine surtout à l'état de dérivé métallique présentant deux bandes d'absorption dans le vert et non précipitable par l'acide acétique. Après précipitation de l'uroporphyrine libre par l'acide acétique, des adsorptions fractionnées sur talc donnent l'uroporphyrine métallique, puis des mélanges d'uroporphyrine métallique et d'uroporphyrine, puis de l'uroporphyrine spectrométriquement pure. L'uroporphyrine a été caractérisée par l'obtention de son éther méthylique cristallisé. L'urine contient en outre un composé spectrométriquement voisin de l'« hémochromogène sans fer » de Saillet et sa coloration foncée est due en majeure partie à des « urobilinoïdes » et des [illegible] brunes (« urofuscines »).

L'uroporphyrine métallique rappelant (par son spectre et par sa fluorescence orangée en lumière de Wood) l'uroporphyrine zincique, il a été demandé au D[r] Paul Cristol un dosage de zinc dans les urines des 24 heures recueillies à la sonde : il a été trouvé $2^{mgr},40$

de zinc pour les urines de 24 heures. Quantité 10 fois supérieure à celle des urines normales qui d'après S. Giaya ne contiennent que 0^{mgr},25 de zinc par 24 heures.

MM. Derrien et Cristol poursuivent l'étude de ce nouveau chapitre de la physiopathologie du zinc.

MM. Derrien et Félix Portes étudient l'action des substances productrices de porphyrinurie sur l'évolution du cancer et des leucémies.

MM. Derrien et Ch. Benoit ont étudié le *soi-disant thermospectre (Wärmespektrum) de l'uroporphyrine*. H. Günther (1922) a prétendu que par simple maintien pendant 24 heures à l'étuve à 39° d'une solution pure d'uroporphyrine dans de la soude diluée, apparaît au lieu du spectre d'absorption habituel de l'uroporphyrine un spectre à deux bandes dans le vert rappelant un spectre « métallique » et cela serait dû uniquement à la chaleur sans intervention de métal étranger. L'expérience de Günther a été répétée. Des solutions spectrométriquement pures d'uroporphyrine soit dans NH^4OH *n*, soit dans NaOH *n*/10 ont été mises à l'étuve dans des récipients soit en verre ordinaire, soit en verre d'Iéna. La transformation ne se fait que dans les récipients en verre d'Iéna. Les deux nouvelles bandes dans le vert apparaissent peu à peu tandis que s'effacent les bandes, dans le rouge et le bleu de l'uroporphyrine. Si l'on suit la transformation en lumière de Wood, on voit la fluorescence rouge primitive devenir de plus en plus orangée. Finalement, en moins de 24 heures, on obtient un spectre identique à celui de l'uroporphyrine zincique. C'est le zinc du verre d'Iéna qui est la cause du phénomène et non la chaleur. Il suffit d'ajouter aux solutions témoins en verre ordinaire une trace de zinc pour obtenir, instantanément et à froid, un spectre exactement superposable à celui des solutions modifiées en verre d'iéna. Willstätter (1908) avait d'ailleurs déjà signalé la sensibilité de certains dérivés de la chlorophylle au zinc contenu dans certains verres, notamment d'Iéna.

Société Chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU 28 FÉVRIER 1928.

Présidence de M. Battegay.

M. le professeur W. N. Haworth, D. Sc. Ph. D. Directeur de l'Institut de Chimie de l'Université de Birmingham, a fait, sous les auspices de la Société Chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse) et du Comité de Chimie de la Société Industrielle de Mulhouse, une conférence sur :

« *The determination of the structure of carbohydrates.* »

Le texte en paraîtra au *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 47. — Sur les courbes d'absorption ultra-violette de la pulégone et de l'isopulégone, par Jean SAVARD.

(14.4.1928.)

Au cours de précédentes recherches (1), nous avions déjà constaté que la pulégone extraite par simple distillation de l'essence de menthe pouliot n'est pas un corps pur, mais contient 15 à 18 0/0 d'isopulégone.

Le traitement au bisulfite nous avait permis de séparer les deux isomères :

```
        CH³                          CH³
        |                            |
        CH                           CH
  CH²/    \CH²                 CH²/    \CH²
  CH²\    /CO                  CH²\    /CO
        C                            CH
        ||                           |
   CH³-C-CH³                    CH³-C=CH²
```

Pulégone. Forme β — Isopulégone. Forme α

L'analyse quantitative par l'ozone (2) avait confirmé ces résultats.

Nous avons jugé utile de les contrôler à nouveau, en étudiant les courbes d'absorption ultra-violette des diverses pulégones. Nous vérifierons ainsi la valeur de la méthode d'analyse par l'ozone (3).

Les courbes d'absorption furent obtenues suivant la méthode aujourd'hui classique de V. Henri (4).

Une série de spectres de la substance étudiée (en solution hexanique) sont photographiés sur une même plaque en alternance avec les spectres du solvant pur (hexane). Ou photographiera les spectres de la solution pour des épaisseurs croissantes de 2 mm., 4 mm., 6 mm., etc., et un temps de pose t (60″) et ceux du solvant pur pour les mêmes épaisseurs de 2 mm., 4 mm., 6 mm., mais avec un temps de pose t_0 ($t_0 < t$, 10″ par exemple).

On déterminera sur la plaque les points d'égal éclairement entre deux spectres correspondants.

Si I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité de la

(1) V. Grignard et J. Savard, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 422.
(2) V. Grignard et J. Savard, *C. R.*, 1925, t. **181**, p. 589.
(3) Grignard, Doeuvre et Escourrou, *C. R.*, 1923, t. **177**, p. 669.
(4) *Physikal. Zeit.*, 1913, t. **14**, p. 515.

lumière émergente, on a, pour la longueur d'onde considérée :

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{t_0}{t}\right)^n$$

$n =$ constante caractéristique des plaques ; dans le cas présent $n = 0,9$.

Dans la formule définissant le coefficient d'absorption moléculaire ε :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c d}$$

remplaçons le rapport $\frac{I}{I_0}$ par sa valeur et résolvons par rapport à ε.

Il vient :

$$\varepsilon = \frac{0,9}{c \cdot d} \cdot \log \frac{t}{t_0}$$

$c =$ Concentration de la solution en mol.-gr. par litre.
$d =$ Épaisseur de solution traversée en cm.

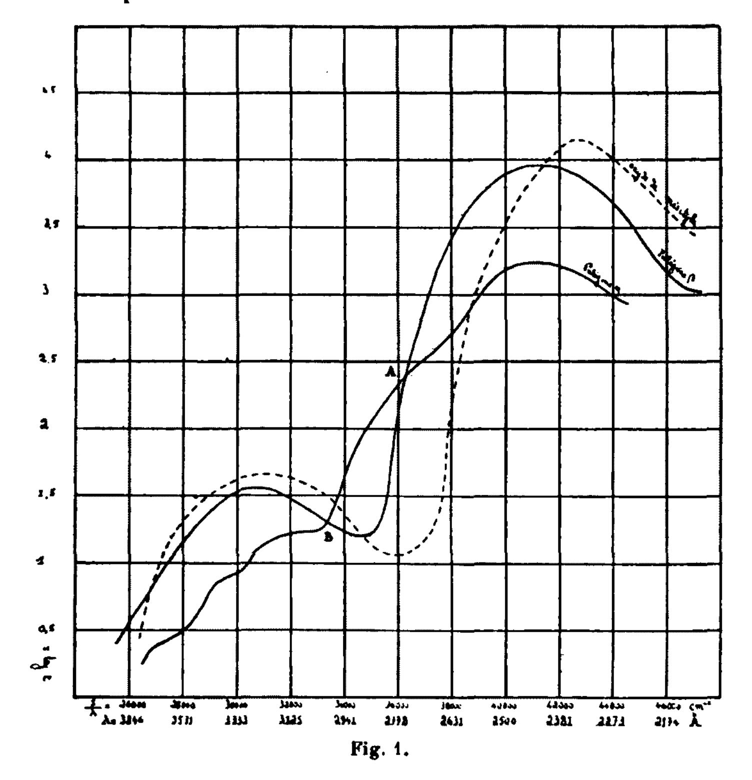


Fig. 1.

La courbe d'absorption ultra-violette de la pulégone β pure présente deux bandes distinctes (v. *fig*. 1). La moins accusée correspond au groupement fonctionnel CO (maximum $= \frac{1}{\lambda} = 30664$; log $\varepsilon = 1,560$) et l'autre à la double liaison (maximum $= \frac{1}{\lambda} = 41\ 254$, log $\varepsilon = 3,950$).

L'étude générale des spectres d'absorption, réalisée par V. Henri, a montré que dans une molécule saturée le groupement CO donne une bande définie, dont le maximum est très voisin de 3000 Å ; mais qu'un groupement fonctionnel, ou une double liaison en position conjuguée, repousse ce maximum vers le rouge (5).

C'est bien ce que nous constatons avec la pulégone β pure dont la bande d'absorption due au CO présente un maximum pour $\frac{1}{\lambda} = 30\ 664$. ($\lambda = 3261$.)

L'isopulégone ne possédant pas de double liaison conjuguée avec le CO, sa présence dans la forme β se traduira donc par un retour vers l'ultra-violet du maximum considéré. Quant à l'isopulégone pure, ses deux bandes sont tellement élargies et rapprochées qu'elles se pénètrent l'une l'autre : un seul maximum d'absorption dû à la double liaison pour : log $\varepsilon = 3,243$, $\frac{1}{\lambda} = 41\ 152$.

Si maintenant nous réalisons des mélanges variables des deux formes α et β, nous obtenons une série de courbes dont les points les plus importants sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Forme α 0/0	Forme β 0/0	Maximum (CO) $\frac{1}{\lambda}$	Maximum (CO) log ε	Maximum (C = C) $\frac{1}{\lambda}$	Maximum (C = C) log ε
0	100	30 664	1,560	41 254	3,950
15	85	31 181	1,544	41 251	3,845
50	50	31 826	1,450	41 237	3,550
75	25	32 362	1,280	41 152	3,450
80	20			41 237	3,447
100	0			41 237	3,243
Pulégone de distillation avant traitement à KOH.		31 201	1,544	41 152	4,360
Pulégone de distillation après traitement à KOH.		31 152	1,511	41 237	3,845

(5) Nous avons tracé sur cette figure la courbe d'absorption de l'oxyde de mésityle. Il est intéressant de constater combien elle est voisine de celle de la pulégone β. L'absorption dépend avant tout des groupements fonctionnels et de leurs positions réciproques.

Il est à remarquer immédiatement que :

1° Les maxima décroissent à mesure que la proportion de forme α augmente : *a*) celui de la forte bande est toujours situé à 2420 Å : $\frac{1}{\lambda} = 41237$ env. ; *b*) celui de la faible bande se rapproche continuellement du violet pour disparaître complètement quand la proportion de β est < 20 0/0.

2° Les courbes de la pulégone β pure et de l'isopulégone se coupent en deux points. A $\left(\frac{1}{\lambda} = 36\,300, \log \varepsilon = 2{,}370 \text{ environ}\right)$ et $\beta \left(\frac{1}{\lambda} = 33400, \log \varepsilon = 1{,}300\right)$ par lesquels devront aussi passer toutes les autres courbes. Si maintenant nous traçons la courbe d'absorption de la pulégone de distillation, on constate que cette courbe coïncide jusqu'au point A avec celle donnée par le mélange, forme β 85 0/0, forme α 15 0/0. Les deux bandes fonctionnelles sont totalement confondues. Les bandes éthyléniques le sont jusqu'en A, mais celle de la pulégone de distillation a pour point maximum $\frac{1}{\lambda} = 41\,152$. $\log \varepsilon = 4{,}360$, tandis que celle du mélange $\frac{1}{\lambda} = 41\,254$, $\log \varepsilon = 3{,}845$ (*fig*. 2).

Devons-nous conclure que la pulégone de distillation n'est pas le mélange des deux formes α et β à 15 0/0 de la première? ou bien, l'élévation du maximum n'est-elle qu'accidentelle? — La pulégone possédant une forte aptitude à l'énolisation, nous avons pensé qu'une petite quantité d'énol libre introduisant une deuxième double liaison éthylénique suffirait à provoquer l'augmentation considérée.

Nos recherches anciennes avaient montré que le pulégonénol est tautomérisé par la potasse caustique. Nous avons donc agité notre pulégone de distillation avec une solution de KOH à 10 0/0, et déterminé la courbe d'absorption du produit ainsi traité. La courbe obtenue se confond alors totalement et très exactement avec la courbe du mélange : f. β 85 0/0, f. α, 15 0/0.

Envisageons maintenant quelques objections :

1° Le dosage par les organo-zinciques n'a pas montré la présence d'énol libre dans la pulégone de distillation.

2° La potasse ne pourrait-elle transformer une partie de la forme β en forme α et abaisser ainsi le maximum d'absorption ?

A la première éventualité nous pouvons répondre qu'une très faible proportion d'énol indécelable par les organo-zinciques pourrait élever le maximum jusqu'à la valeur observée (6).

Et à la deuxième que toute transformation d'une forme dans une autre se traduit par un déplacement de la bande du CO, ce qui n'a pas lieu dans le cas considéré.

(6) Cf. le cas de l'aldéhyde acétique : une molécule d'énol pour 335 mol. de forme aldéhydique décuple la valeur du coefficient d'absorption. (S. A. SCHOU, *C. R.*, 1927, t. 184, p. 1452.)

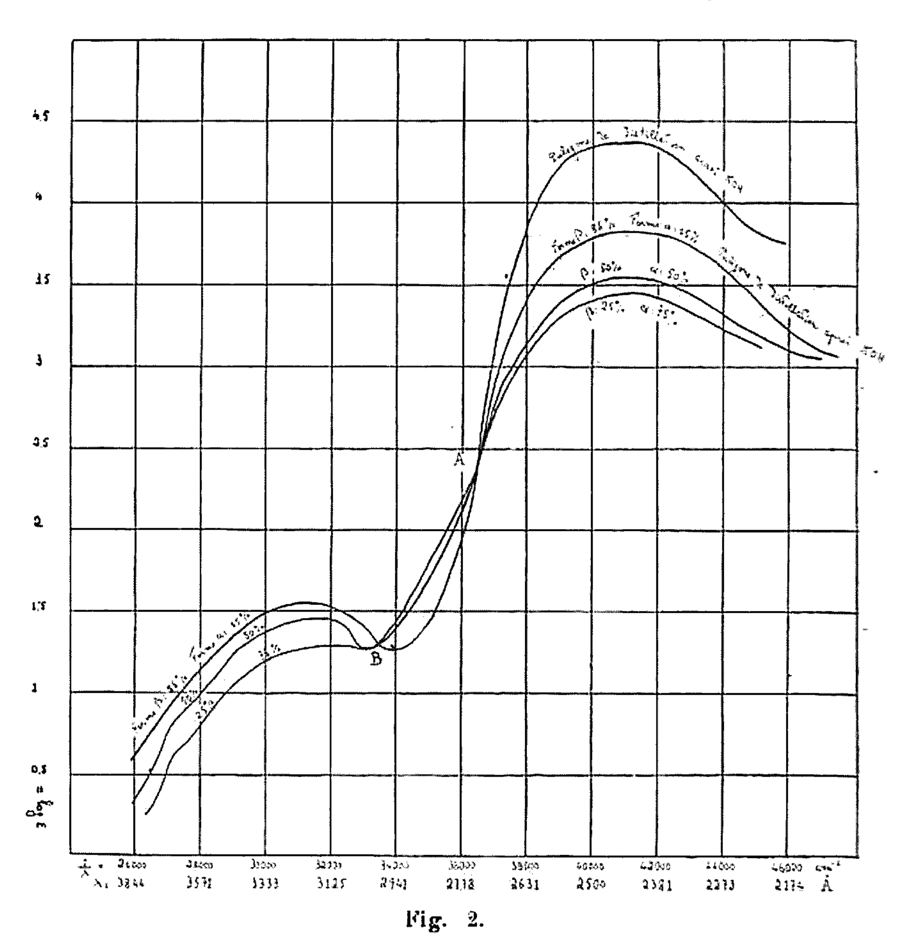


Fig. 2.

Au contraire nous constatons toujours, avant et après traitement à la potasse, un rapport de 85 0/0 à 15 0/0 entre le CO correspondant à la forme β et le CO correspondant à la forme α. La pulégone naturelle (de distillation) est donc bien un mélange des formes α et β dans les proportions déjà trouvées par la méthode à l'ozone de V. Grignard (7). La valeur de cette méthode est une fois de plus confirmée.

N. B. — Une combinaison moléculaire de pulégone et d'isopulégone, sans que les proportions des deux formes soient changées, pourrait expliquer l'élévation du maximum. Cette combinaison pourrait être détruite par la potasse et on retomberait ainsi sur la courbe d'absorption du mélange.

Il serait cependant étonnant que cette combinaison se formât exactement dans les proportions correspondantes.

Nous nous proposons de déterminer prochainement la courbe

(7) *Loc. cit.*

d'absorption du pulégonénol libre. Il sera facile de vérifier si cette hypothèse doit être prise en considération.

Quoi qu'il en soit, la proportion des deux formes α, β, en présence dans la pulégone de distillation, est un résultat acquis.

(Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Zurich.)

N° 48. — Contribution à l'étude de la combustion lente des hydrocarbures; par Stanislas LANDA.

(17.3.1928.)

La combustion lente des hydrocarbures, soit saturés, soit non saturés, à bas poids mol. a été étudiée surtout par W. A. Bone avec ses nombreux collaborateurs (1).

Le résultat de leurs travaux est condensé dans la théorie « d'hydroxylation » (The Hydroxylation theorie of Hydrocarbon Combustion).

Un hydrocarbure quelconque, soumis à la combustion lente, possède une tendance naturelle à la transformation successive des atomes d'hydrogène en groupes OH avec dégagement de chaleur. La stabilité des molécules ainsi formées dépend naturellement de la température et d'autres circonstances. Ainsi Bone considère que la combustion du méthane a lieu selon le processus suivant :

$$\begin{array}{ccccccccc} (0) & \rightarrow & (1) & \rightarrow & (2) & \rightarrow & (3) & \rightarrow & (4) \\ CH^4 & \rightarrow & CH^3OH & \rightarrow & CH^2(OH)^2 & & & & \\ & & & & \downarrow & & OH & & \\ & & & & & & | & & \\ & & & & H^2O + HCOH & \rightarrow & HCO & \rightarrow & OH\text{-}COOH \\ & & & & & & \downarrow & & \downarrow \\ & & & & & & H^2O + CO & & H^2O - CO^2 \end{array}$$

En dehors du méthane Bone a étudié la combustion lente de l'éthane, du propane, du butane, de l'éthylène, du propylène, du butylène et de l'acétylène. Il s'exprime ainsi sur la combustion lente :

« Il ne faut pas croire que le mécanisme de la combustion lente soit épuisé; jusqu'ici seulement quelques champs ont été mi peu explorés.

« Il est hors de doute que l'étude détaillée de la combustion lente de quelques paraffines de poids moléculaire élevé et d'oléfines donnera des résultats intéressants.

L'oxydation des paraffines de poids moléculaire élevé (de la paraffine technique) a suscité un assez grand intérêt et la littérature concernant ce sujet est assez nombreuse. Les auteurs ont été

(1) *Trans. Chem. Soc.*, t. 81, p. 535 ; t. 83, p. 1074 ; t. 85, p. 693 et 1637 t. 87, p. 910 et 1232 ; t. 89, p. 652, 660, 939 et 1614.

conduits dans la plupart des cas par le désir de transformer la paraffine en acides gras et fabriquer ainsi le savon.

Ils ont effectué l'oxydation par introduction, soit d'air, soit d'oxygène, dans la paraffine fondue jusqu'à ce que l'acidité ait atteint une certaine valeur.

Ainsi Bergmann (2), en faisant passer de l'air à travers de la paraffine chauffée à 130-135° C, a obtenu une masse dans laquelle il a réussi à isoler outre l'acide formique, les acides : acétique, butyrique, lignocérique et peut-être l'acide isopalmitique.

En 1920 il a paru quelques travaux sur l'oxydation de la paraffine. C. Kelber (3), oxyde la paraffine à 150° C par un courant d'oxygène en présence de combinaison de Mn comme catalyseur et, du produit d'oxydation, il a isolé les acides suivants : propionique, butyrique, caproique, $C^8H^{16}O^2$, $C^9H^{18}O^2$, $C^{10}H^{20}O^2$, $C^{14}H^{28}O^2$, $C^{16}H^{32}O^2$, $C^{17}H^{34}O^2$, $C^{18}H^{36}O^2$ et $C^{20}H^{40}O^2$.

F. Fischer et W. Schneider (4) ont oxydé la paraffine en autoclave par l'oxygène sous pression et ont isolé les acides : $C^{13}H^{26}O^2$, $C^{15}H^{30}O^2$, $C^{17}H^{34}O^2$ et $C^{19}H^{38}O^2$.

A. Grün (5) a également oxydé les paraffines de poids moléculaire élevé. Il a pu constater dans le produit obtenu des groupes oxhydryles et il prétend en outre qu'il se forme des alcools.

Récemment, H. L. Callendar (6), a soumis à l'oxydation l'hexane et a abouti à une formation abondante d'aldéhydes : les aldéhydes formique, acétique et butyrique.

H. Siebeneck (7) a étudié l'oxydation à 185° C de la paraffine dans laquelle il a fait passer de l'air. Il trouva que le chiffre d'acide croît et atteint au bout de 55 heures 60, l'indice d'éthers-sels 50 et l'indice de saponification 109.

F. Francis et N. E. Wood (8) en oxydant le *n*-triacontane à 95° C en présence de la térébenthine ont décelé dans les produits de réaction l'acide succinique, l'acide $C^{26}H^{52}O^2$ et $C^{24}H^{18}O^2$ et également une cétone $C^{30}H^{60}O$.

En 1912 F. Schulz (9), a publié un travail « Sur l'oxydation des huiles minérales en aldéhydes » dans lequel il a démontré qu'en oxydant la paraffine, il y a formation d'aldéhydes.

Le mode de combustion lente selon F. Schulz possède cet avantage que les corps résultant de l'oxydation ne restent qu'un instant dans l'espace de réaction et sont immédiatement chassés par un fort courant d'air.

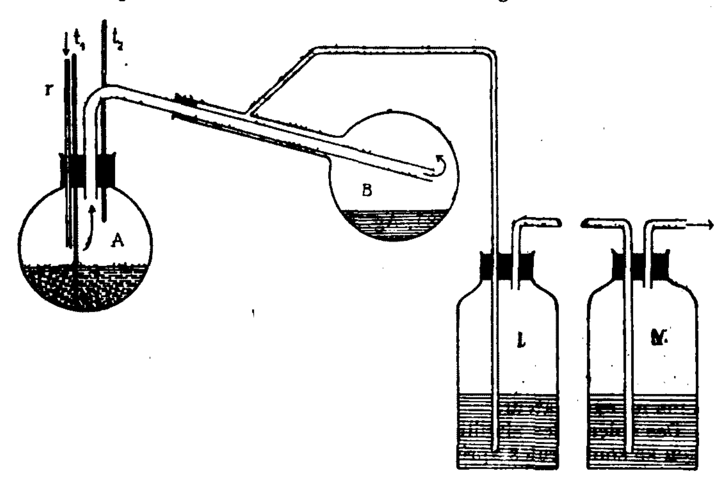
Grâce à ce mode d'oxydation, j'ai réussi à capter non seulement des aldéhydes, mais aussi des cétones, l'alcool méthylique et éthylique dans les fractions basses. Les fractions supérieures étant l'objet de recherches en cours.

(2) *Z. angew. Chem.*, 1918, p. 69.
(3) *D. ch. G.*, t. 53, 66 et t. 53, p. 1072.
(4) *D. ch. G.*, t. 53, p. 922.
(5) *D. ch. G.*, t. 53, p. 987.
(6) *Engineering*, 1927, t. 123, p. 147, 182, 210.
(7) *Petroleum*, 1922, p. 1193.
(8) *Chem. Soc.*, 1927, p. 1897.
(9) *Chem. Revue über die Fett-u. Harzindustrie*, t. 19, p. 300 et t. 20, p. 3.

Partie expérimentale.

Pour la combustion, exécutée dans les mêmes conditions que F. Schulz, j'ai usé de paraffine blanche fondant à 51° C et commençant à bouillir sous la pression atmosphérique à 360° C. Son indice d'iode étant inférieur à 1.

300 grammes de paraffine placés dans le ballon ont été chauffés à 280-300° C (le thermomètre plongeant presque jusqu'au fond) : à l'aide d'une trompe j'ai fait passer un courant d'air à travers l'appareil. La réaction débute par une petite explosion, mais se poursuit tranquillement si le débit d'air est bien réglé.



Dans le rectificateur B, il se dépose une huile jaune, les laveurs I-IV sont remplis d'eau et pendant l'oxydation, en dehors de produits solubles dans l'eau, il se dépose également un peu d'huile.

L'oxydation terminée, j'ai séparé l'huile du liquide et distillé celui-ci à l'aide d'une colonne de Widmer, jusqu'à ce que le thermomètre ait atteint 95° C.

Les résidus dans le ballon sont très acides (ils contiennent l'acide formique et peut-être d'autres acides).

J'ai desséché la partie ayant distillé avant 95° C à l'aide de sulfate de sodium anhydre, dans un ballon en verre coloré et j'ai fractionné à l'aide de la colonne de Widmer.

Ainsi j'ai recueilli les fractions suivantes :

I.	De 45° C jusqu'à	60° C	(Il a passé environ	45 0/0)
II.	De 60 —	70	(—	25)
III.	De 70 —	80	(—	20)
IV.	Au-dessus de	80	(—	10)

Durant la combustion on observe la formation non seulement

d'eau, de produits solubles dans l'eau (environ 40 0/0), de produits huileux (environ 50 0/0), et de gaz, mais aussi d'un peu d'asphalte (2-3 0/0).

J'ai soumis à la combustion lente en tout 10 kg. de paraffine par portions de 300 grammes. L'oxydation de 300 gr. dure environ 6 à 8 heures.

Première fraction.

Ayant placé 60 grammes de la première fraction, diluée avec quatre fois son volume d'eau dans un tube à brome, j'ai fait tomber goutte à goutte cette solution dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, contenant 300 gr. environ de protoxyde d'argent, délayé sous forme de bouillie.

Une réaction énergique se produit, l'oxyde d'argent est réduit et donne lieu à la formation d'un miroir sur les parois du vase.

Après avoir ajouté toute la quantité, on abandonne une semaine dans l'obscurité. Mais même après une semaine l'odeur pénétrante n'a pas disparu. On entraîne à la vapeur d'eau les combinaisons volatiles. (Distillat D_I), et l'on filtre à chaud. Après refroidissement du filtrat il se dépose un précipité blanc qui, essoré, desséché au-dessus de H^2SO^4 est calciné.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2780; Ag, 0gr,1658. — Trouvé : Ag 0/0, 59.65. — II. Subst., 0gr,3164; Ag, 0gr,1887. — Trouvé : Ag 0/0, 59,67. — Calculé pour l'acide propionique : Ag 0/0, 59,63; pour l'acide acrylique : Ag 0/0, 60,34.

Une partie des sels d'argent ainsi obtenus, a été décomposée, l'acide libre a été recueilli par entraînement à la vapeur d'eau, neutralisé au carbonate de plomb. La solution a été réduite au bain-marie à un petit volume, et abandonné à la cristallisation dans un exsiccateur.

Des splendides aiguilles transparentes, séparées par cristallisation se sont ternies après la dessiccation.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1618; $PbSO^4$, 0gr,1391. — Trouvé : Pb 0/0, 58,74. — II. Subst., 0gr,2302; $PbSO^4$, 0gr,1979. — Trouvé : Pb 0/0, 58,78. — Calculé pour l'acide propionique : Pb 0/0, 58,66; pour l'acide acrylique, Pb 0/0, 59,31.

Aldéhyde propionique. — L'acide libre s'est comporté comme une substance complètement saturée et d'ailleurs le poids d'argent et de plomb combiné correspond beaucoup mieux à l'acide propionique qu'à l'acide acrylique.

C'est par conséquent l'aldéhyde propionique qui prend naissance en abondance dans la combustion lente de la paraffine.

Le distillat (obtenu par entraînement à la vapeur d'eau de sel d'argent) possédant l'odeur de l'acétone à été rectifié à l'aide de la colonne de Widmer. Ainsi, j'ai recueilli un produit léger qui a été mélangé avec le produit obtenu de même manière de la fraction II (D_2).

Deuxième fraction.

La deuxième fraction a été oxydée de même façon que la première par le protoxyde d'argent, elle n'a fourni que peu de sel

d'argent, qui après libération par l'acide sulfurique et neutralisation avec $PbCO^3$ a donné un sel de plomb avec 58,03 0/0 de plomb, soit un mélange de propionate et de butyrate.

Acétone. — Le mélange des distillats D_1+D_2 à odeur d'acétone à la distillation jusqu'à 75° C (poids spéc. — 0,815/15° C) réagit avec le bisulfite de sodium. Le liquide, libéré du dérivé bisulfitique fournit la réaction de Lieben avec l'iode et l'ammoniaque, l'indigo avec l'aldéhyde o-nitrobenzoïque, la réaction de Legal avec le nitroprussiate de sodium (à 10 0/0) et la soude et enfin la semicarbazone, qu'on refait cristalliser dans l'alcool et qui fond après à 185° C. De plus je l'ai transformé en paranitrophényl-hydrazone fondant à 148° C ce qui est le point de fusion de la *n*-nitrophénylhydrazone de l'acétone.

Alcool méthylique. — Dans le mélange des distillats D_1+D_2 j'ai recherché la présence de l'alcool méthylique d'abord par transformation en iodure de méthyle d'après les prescriptions du gouvernement anglais (10) pour le dosage de l'alcool méthylique.

On verse 5 ccm. du distillat D_1+D_2 dans le mélange de 22 gr. d'iode et 5 ccm. d'eau placé dans un ballon de 100 ccm. munis d'un réfrigérant, qui peut fonctionner aussi bien comme réfrigérant à reflux ou normal. On plonge le ballon dès commencement dans la glace et après un quart d'heure, on ajoute 2 gr. de phosphore rouge. Lorsque la réaction s'est calmée on chauffe au bain-marie avec précaution à 75° C pendant un quart d'heure, après quoi on laisse refroidir (environ une heure) et après avoir tourné le réfrigérant on distille au bain-marie l'iodure de méthyle qu'on recueille dans un tube gradué sous l'eau. L'iodure de méthyle a été lavé à la soude (10 0/0) et à l'eau. $D_{15}=2,011$.

5 ccm. du mélange D_1+D_2 a donné $2^{ccm},0$ de l'iodure de méthyle, ce qui correspond à 25,9 0/0 de l'alcool méthylique.

La pureté de l'iodure a été contrôlée par la transformation en iodure de triméthylphénylammonium :

$$C^6H^5N(CH^3)^2 + CH^3I = C^6H^5N(CH^3)^3.I$$

On fait tomber d'une burette 2 ccm. d'iodure de méthyle dans une solution méthylalcoolique de diméthylamine (environ 5 gr.). On abandonne jusqu'au lendemain. Il se fait un abondant dépôt cristallin, que l'on essore. Fusible très nettement à 211° C.

On sait que non seulement l'alcool méthylique libre, mais encore les éthers et acétals méthyliques donnent de l'iodure de méthyle à la distillation avec l'iode en présence du phosphore rouge.

Mais les acétals ne peuvent pas se trouver ici, parce que le liquide dans les flacons laveurs est fortement acide et les acétals se saponifient déjà à l'acide *n*/500.

Egalement l'indice de saponification montre que des éthers n'existent pas dans ces distillats.

J'ai fait bouillir 10 ccm. du mélange D_1+D_2 avec 50 ccm. NaOH *n*/1 pendant 6 heures au réfrigérant à reflux et titré en retour.

(10) KLAR, *Technologie der Holzverkohlung*. 1921, p. 373.

50 ccm. NaOH $n/1$ ont consommé 50,2 HCl $n/1$; 10 ccm. du mélange $D_1 + D_2 + 50$ ccm. NaOH $n/1$ ont consommé 49,6 ccm. HCl $n/1$ ce qui correspond bien à une teneur en acétate de méthyle de 0,46 0/0.

L'alcool méthylique a été aussi déterminé sous forme de para-nitrobenzoate de méthyle.

Le mélange $D_1 + D_2$ (déshydraté) chauffé au bain-marie avec le chlorure de para-nitrobenzoyle pendant 12 heures a été ensuite évaporé au bain-marie à sec. Le résidu a été repris à l'éther, la solution éthérée lavée à la soude et l'éther évaporé. Il s'est séparé des plaquettes jaunâtres. On a extrait à nouveau à l'éther de pétrole et laisse la solution s'évaporer spontanément : Cristaux jaunâtres fondant à 96° C.

Troisième fraction.

Egalement pour l'identification des produits contenus dans la troisième fraction on a adopté le mode d'oxydation par le protoxyde d'argent. Cette fois le contenu du ballon s'échauffe beaucoup moins que dans le cas de la première fraction. On abandonne une semaine dans l'obscurité et après on entraîne à la vapeur d'eau. De nouveau le distillat (D_3) possède une odeur de cétone et une mince couche d'huile surnage le liquide aqueux.

Aldéhyde butyrique. — L'acide butyrique, libéré par l'acide sulfurique du sel argentique, se trahit par son odeur spécifique. Une partie du distillat obtenu par entraînement à la vapeur d'eau a été neutralisée à la soude et précipitée par un léger excès de nitrate d'argent. Le précipité blanc essoré et desséché a été analysé.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2884 ; Ag, 0gr,1591. — Trouvé : Ag 0/0, 55,19. — Calculé pour l'acide butyrique : Ag 0/0, 55,34.

Une autre partie à été mise en présence de carbonate de plomb et transformée en sel de plomb.

Analyse. — Subst., 0gr,2938 ; $PbSO^4$, 0gr,2330. — Trouvé : Pb 0/0, 54,19. — Calculé pour l'acide butyrique : Pb 0/0, 54,33.

Méthyléthyl-cétone. — Du distillat D_3 on a séparé après 2 rectifications avec la colonne de Widmer une fraction distillant entre 74-82° C, qui par agitation au bisulfite de soude donne une combinaison d'addition.

L'identification de la méthyléthylcétone libérée de cette combinaison par la potasse est très facile. Distille entre 76-81° C (pression barométriquo 743 mm). Poids spécifique $= 0{,}829/15°$ C.

Donne les réactions colorées de la méthyléthylcétone, et la semicarbazone fondant à 136° C, ce qui est le point de fusion de la semicarbazone de la méthyléthylcétone.

Alcool éthylique. — Le filtrat résiduaire après formation du dérivé bisulfitique a été décomposé par l'acide sulfurique dilué, par distillation on a séparé une fraction 75-82° C, qu'on a déshydratée par le carbonate de soude et redistillée.

Dans cette fraction, par une marche analogue à celle qu'on a employée dans le cas de l'alcool méthylique on a pu déceler la présence de l'alcool éthylique. C'est-à-dire, par ébullition avec le chlorure de para-nitrobenzoyle on a obtenu le para-nitrobenzoate d'éthyle fondant à 57° C ; par distillation avec l'iode en présence du phosphore rouge on a obtenu l'iodure d'éthyle, qu'on a transformé en iodure de diméthyléthylphénylammonium fondant à 136° C. On peut d'ailleurs démontrer la présence de l'alcool éthylique par la transformation en benzoate d'éthyle.

Produits insolubles dans l'eau.

La partie huileuse, qui offre la consistance du beurre à température ordinaire, a été distillée dans le vide sous 15 mm. Hg à l'aide de la colonne de Vigreux. Les premières fractions de distillation, encore en cours, que j'ai pu recueillir jusqu'ici sont :

I.	Jusqu'à 70° C	(environ 4.5 0/0 de la paraffine mise en jeu)
II.	De 70 à 100	(— 6.5 — — —)
III.	De 100 à 150	(— 7.0 — — —)

La première fraction donne à la distillation d'après Engler (sous pres. atmosphérique) :

De 100–110° C.......	8.5 0/0	De 140–150° C.......	27.5 0/0
110–120	3.0	150–160	18.0
120–130	9.0	160–170	12.5
130–140	15.5	170–175	5.0

Acidité : 3gr,13 de la première fraction titrée à la phénolphtaléine ont consommé 67ccm,0 NaOH $n/10$. En supposant que cette acidité résulte de la présence d'acide butyrique, elle correspondrait à 19 0/0 de cet acide.

Agitée avec le bisulfite de soude, toute cette fraction se prend en masse. La masse bien essorée et délayée avec l'alcool, essorée de nouveau est desséché à l'éther. Après cette purification, on décompose par l'acide sulfurique dilué. Le liquide régénéré est lavé à l'eau et rectifié dans le vide. La fraction obtenue par rectification sous 16 mm Hg jusqu'à 55° C a été rectifiée sous pression atmosphérique (748 mm.). La fraction 148-156° C a été oxydée par le protoxyde d'argent. Cette fraction, comme les autres possède une odeur pénétrante, non désagréable.

En oxydant, il est préférable de diluer le liquide de manière à éviter que l'oxyde d'argent ne se prenne en grumeaux et ne donne lieu ainsi à de petites explosions.

L'oxydation terminée, on entraîne à la vapeur d'eau un liquide d'une odeur agréable, pénétrante, insoluble dans l'eau, réagissant avec le bisulfite et avec la phénylhydrazine, peut-être la méthylamylcétone.

Aldéhyde oenanthylique. — L'acide qu'on a libéré du sel argen-

tique par l'acide sulfurique et entraîné à la vapeur d'eau est insoluble dans l'eau. Poids spéc. 0.925/18° C.

Analyse. I. — Dosage acidité : Subst. : 1^{gr},1568; NaOH $n/10$, 86^{cc},2. — Calculé pour $C^7H^{14}O^2$ 1^{gr},0000; NaOH $n/10$, 76^{cc},86. — Trouvé NaOH $n/10$, 74^{cc},5.

Le nitrate d'argent précipite après neutralisation à la soude le sel argentique.

Analyses. — I. Subst., 0^{gr},2412; Ag, 0^{gr},1102. — Trouvé : Ag 0/0, 45,68. — II. Subst., 0^{gr},3006 ; Ag, 0^{gr},1371. — Trouvé : Ag 0/0, 45,61. — Calculé pour l'acide oenanthylique : Ag 0/0, 45,52.

Aldéhyde caprylique. — Pendant la redistillation des produits libérés du dérivé bisulfitique j'ai rassemblé la portion passant entre 55-66° C (sous 16 mm. Hg.).

Celle-ci a été oxydée par le protoxyde d'argent et soumise au même traitement que dans le cas de l'aldéhyde oenanthylique. L'acide libre est presque sans odeur. Poids spéc. 0,921/15° C. (Dans la littérature est indiqué, 0,9288/0° C.).

Analyse. — Dosage acidité : Subst., 0^{gr},6848; NaOH $n/10$, 46^{cc},6. — Calculé pour 1 gr $C^8H^{16}O^2$: NaOH $n/10$, 69^{cc},35. — Trouvé : NaOH $n/10$, 68^{cc},0.

Le sel argentique a été préparé par précipitation après neutralisation par un léger excès de nitrate d'argent, et après dessiccation analysé :

Analyse. — Subst., 0^{gr},4555; Ag, 0^{gr},1996, soit Ag 0/0, 43,14. — Calculé pour $C^8H^{16}O^2$: Ag 0/0, 42,98.

La première fraction contient surtout l'aldéhyde œnanthylique et caprylique en dehors des acides qui n'ont pas été encore déterminés.

Les fractions suivantes sont composées en majeure partie d'aldéhydes. Ainsi seulement 45 0/0 de la deuxième fraction n'ont pas réagi avec le bisulfite et 50 0/0 pour la troisième fraction.

L'analyse des produits lourds que j'ai obtenus au cours de la combustion de la paraffine sera l'objet de la deuxième partie de l'ensemble du travail.

Ce qui est singulier dans cette oxydation c'est la formation des cétones; je l'explique par la présence d'hydrocarbures à chaînes ramifiées. La combustion du n-triacontane, hydrocarbure ne possédant pas de chaîne ramifiée, permettra d'établir la vérité de cette manière de voir.

Cette oxydation est actuellement en cours.

Des résultats que me fourniront ces analyses, aussi bien celle des produits de combustion du triacontane que celle des produits lourds se dégagera probablement l'explication nette du mécanisme de la combustion lente des hydrocarbures.

Institut pour la technologie des combustibles
à l'Ecole polytechnique tchèque de Prague.

N° 49. — Sur le sulfate de méthyle α-α'-dichloré ; par MM. V. GRIGNARD, C. TOUSSAINT et J. CAZIN.

(23.3.1928.)

Dans un récent et fort intéressant travail (1), K. Fuchs et E. Katscher ont montré que par l'action de la monochlorhydrine sulfurique sur le polyoxyméthylène, dans des conditions déterminées, on pouvait obtenir avec un rendement de l'ordre de 30 0/0, le sulfate de chlorométhyle, à côté d'oxyde de chlorométhyle (environ 15 0/0).

A cette occasion, les auteurs ont repris la tentative effectuée antérieurement par Houben et Arnold (2) en vue de la préparation du même corps, mais les résultats n'ont pas été sensiblement meilleurs.

La lecture de cette Note nous a remis en mémoire une recherche, sur le même sujet, commencée en 1917 dans le laboratoire militaire dirigé par l'un de nous, et poursuivie un peu plus tard, mais interrompue par la dispersion des collaborateurs.

Nous demandons la permission de publier aujourd'hui la Note qui avait été préparée lorsque le travail dut être arrêté (1922) et qui avait été retenue dans le seul espoir de pouvoir la compléter par une étude plus complète des propriétés du sulfate de chlorométhyle.

Nous déclarons d'ailleurs que cette publication n'a nullement pour but d'entraver, en aucune manière, le travail de MM. Fuchs et Katscher et que nous ne poursuivrons pas cette étude.

***

Le grand intérêt que présente le sulfate de méthyle comme agent de méthylation a fait songer depuis longtemps déjà à préparer des composés analogues, substitués dans un, au moins, des CH^3, afin de pouvoir, par le mécanisme habituel, introduire ces radicaux substitués dans les molécules organiques.

En particulier, Houben et Arnold (3) ont préparé le sulfate de méthyle monochloré par action de l'anhydride sulfurique sur l'oxyde de méthyle monochloré :

$$SO^3 + O\begin{matrix} \diagup CH^2Cl \\ \diagdown CH^3 \end{matrix} = SO^2\begin{matrix} \diagup OCH^2Cl \\ \diagdown OCH^3 \end{matrix}$$

Ce corps permet, en effet, de réaliser certaines chlorométhylations. Les mêmes chimistes tentèrent d'appliquer leur méthode à la préparation du sulfate de chlorométhyle symétrique, en remplaçant dans la réaction précédente, l'oxyde de méthyle monochloré par le dichloré symétrique. Ils ne purent isoler qu'un liquide bouillant

(1) *D. ch. G.*, 1927, p. 2288.
(2) *D. ch. G.*, 1907, p. 4306.
(3) *D. ch. G.*, 1907, p. 4306 ; 1908, p. 1565.

sensiblement à point fixe, 79° sous 19-18 mm., mais qui ne donne pas des résultats constants à l'analyse. Il est d'ailleurs très éloigné du corps attendu, contient un très gros excès de SO^3, réagit sur l'eau d'une manière explosive et très énergiquement avec divers composés organiques.

Pendant la Guerre, les propriétés toxiques très intenses du sulfate de méthyle devaient naturellement attirer l'attention sur ses dérivés halogénés.

Volmar (4) dans le laboratoire de M. Moureu, reprit l'étude de la chloruration directe du sulfate de méthyle que Houben et Arnold *(loc. cit.)* n'avaient pu réaliser, ni par le chlore seul ni en présence de PCl^5. Sous l'influence des rayons ultra-violets, il obtint facilement le sulfate de méthyle monochloré, mais il ne put arriver au sulfate dichloré, celui-ci paraissant se décomposer au fur et à mesure de sa production.

Les recherches commencées dans le laboratoire militaire de l'un de nous, interrompues par l'armistice, puis reprises en 1921, ont montré qu'il était possible d'arriver au sulfate de chlorométhyle symétrique en modifiant la méthode essayée par Houben et Arnold.

L'appareil utilisé se compose d'un ballon de 300 cc. avec bouchon en verre rodé qui porte un réfrigérant ascendant ainsi qu'un tube abducteur plongeant jusqu'au fond du ballon et muni extérieurement d'un entonnoir cylindrique rodé qui permet de le raccorder avec la tubulure latérale d'un ballon de Wurtz.

Nous avons fait les diverses expériences suivantes :

I. — Dans le ballon-laboratoire bien sec, on place de l'oxyde de méthyle α-α'-dichloré et dans le ballon de Wurtz, de l'oléum concentré (60 0/0 environ). On refroidit le premier ballon dans de la glace (tube desséchant au sommet du réfrigérant) et on chauffe progressivement le second pour faire distiller l'anhydride sulfurique dont la dissolution est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur.

Si l'on arrête la distillation du SO^3 quand il en a passé à peu près la théorie (1 mol.), on obtient un liquide sirupeux, jaunâtre, fumant légèrement à l'air, réagissant violemment sur l'eau et sur l'alcool. Soumis à la distillation fractionnée, il donne une première portion, au-dessous de 90° sous 40 mm., qui est presque uniquement de l'oxyde de méthyle dichloré. Une deuxième fraction passe à 82-83°, sous 22 mm., et il reste dans le ballon un résidu noir, constitué essentiellement par de l'acide sulfurique et des résines.

La deuxième fraction possède une composition très voisine de la formule, $3\,SO^3$, $2\,(CH^2Cl)^2O$:

Trouvé :	Cl 0/0......	30.2	SO^3 0/0......	50.6
Calculé :	—	30.2	—	51.0

Ce corps est vraisemblablement le même que celui décrit par Houben et Arnold. Il ne conserve pas une composition constante quand on modifie la pression de distillation. Si on le décompose

(4) *Bull.*, 1920, p. 681.

rapidement sur de la glace, on n'isole pas autre chose que de l'oxyde de méthyle dichloré. Il semble donc qu'on soit en présence, non d'un composé défini, mais d'un de ces mélanges à point d'ébullition maximum, étudiés par Konovaloff.

II. — Si au lieu de refroidir l'oxyde de méthyle dichloré on le laisse s'échauffer et si l'on continue l'introduction du SO^3 tant que la température s'élève, on peut atteindre 160°, et l'oxyde de méthyle dichloré a alors absorbé 4 mol. de SO^3. Le produit obtenu est difficilement distillable. Il ne fournit que peu de chose au-dessous de 105°, sous 15 mm., puis il y a départ de SO^3 et prise en masse, si on laisse refroidir. On peut isoler deux portions, 105-120° et 120-130°, sous 14 mm.; la distillation devient alors irrégulière avec des dégagements brusques de SO^3.

Le résidu, décomposé par l'eau, laisse un corps solide, fusible vers 150°, en dégageant SO^3, et qui paraît être du sulfate de méthylène, $SO^2\!<^{O}_{O}\!>CH^2$. La fraction inférieure de distillation semble être constituée principalement par du sulfate de chlorométhyle, puis la proportion de SO^3 va en augmentant; la seconde fraction se rapproche de la formule, $2SO^3, O(CH^2Cl)^2$, et la troisième, de $3SO^3, O(CH^2Cl)^2$.

III. — Si l'on se borne à faire absorber 1 mol. de SO^3 par l'éther-oxyde, puis que l'on chauffe pendant quelques heures, à reflux jusqu'à 160°, on retrouve de l'oxyde dichloré et, au-dessus d'un peu de sulfate de chlorométhyle, le composé, $2SO^3, O(CH^2Cl)^2$, qui est peut-être le pyrosulfate de chlorométhyle.

La présence de ce dernier corps semble indiquer par comparaison avec (II) que la concentration de l'oxyde dichloré n'était pas suffisante. Et il est peut-être permis d'imaginer que l'addition de SO^3 à l'éther-oxyde se fait de la manière suivante :

$$\begin{array}{l} SO^2\diagup OCH^2Cl \\ \quad\;\;\diagdown O \\ SO^2\diagup \\ \quad\;\;\diagdown O \\ SO^2\diagup \\ \quad\;\;\diagdown OCH^2Cl \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} SO^2\diagup OCH^2Cl \\ \quad\;\;\diagdown O \\ SO^2\diagup \\ \quad\;\;\diagdown OCH^2Cl \end{array} \longrightarrow SO^2\begin{array}{l}\diagup OCH^2Cl \\ \diagdown OCH^2Cl\end{array}$$

Le complexe le plus chargé en SO^3 se forme quand l'éther-oxyde est déficient et la température relativement peu élevée; mais il doit être capable par perte progressive de SO^3 de se dégrader jusqu'au sulfate de chlorométhyle. Nous avons donc étudié l'influence des deux facteurs, concentration et température.

IV. — On fait absorber 1 mol. de SO^3 par $1^{mol},5$ d'oxyde dichloré. On commence l'opération à 100°, on élève la température jusqu'à 160° et on l'y maintient pendant quelques heures.

On rectifie alors sous pression réduite. Au-dessus de l'oxyde dichloré, on isole une portion 100-110°, sous 20 mm., que l'on traite rapidement par la soude diluée pour détruire le complexe (pyrosulfate?). Cette hydrolyse engendre de l'aldéhyde formique que

l'on oxyde par l'iode et la soude. Euiln on élimine l'excès d'iode par l'hyposulfite; on lave à l'eau, on sèche et on rectifie.

On sépare, entre 102-105°. sous 17 mm., un liquide incolore, réfringent, de densité $d_{16} = 1,633$, difficilement hydrolysable par l'eau et même par les solutions alcalines, et dont l'analyse correspond au sulfate de chlorométhyle. Mais le rendement est très faible.

V. — L'opération a été reprise de façon un peu différente. Dans 1 mol. d'oxyde dichloré, chauffé au bain d'huile, à légère ébullition (105°), on distille 1 mol. de SO^3 qui provoque, au début, une violente ébullition. Lorsque tout le SO^3 est introduit, l'ébullition cesse bientôt; on élève la température jusqu'à 180°. L'ébullition reprend alors; nous sommes sans doute, de nouveau, en présence du composé de Houben et Arnold, $3SO^3$, $2(CH^2Cl)^2O$, qui ne semble pas se modifier par une ébullition prolongée (4 heures).

On laisse refroidir et on ajoute 1/2 mol. d'éther oxyde, puis on chauffe de nouveau, à 180°, pendant 6 heures. On rectifie ensuite, sous pression progressivement réduite.

Il distille, au début, à peu près 1/2 mol. d'oxyde dichloré, et on isole, an-dessus, la portion 100-120°, sous 20 mm., qui est purifiée comme précédemment.

Nous avons ainsi obtenu le sulfate de méthyle dichloré, bouillant à 100-105°, sous 14 mm., mais le rendement est seulement de 14,3 0/0 par rapport à SO^3.

Analyse. — Trouvé : S 0/0, 15.96 et 15.99; Cl 0/0, 36.45. — Calculé : S 0/0, 16.41; Cl 0/0, 36.41.

VI. — En opérant comme précédemment avec les mêmes proportions de SO^3 et de $O(CH^2Cl)^2$, mais en chauffant à 200° pendant 1/2 heure, nous avons encore retrouvé sensiblement 1/2 mol. d'éther oxyde dichloré, et le rendement en sulfate de chlorométhyle a atteint 26 0/0. Le produit obtenu bouillait à 100-103°, sous 12-13 mm., et donnait à l'analyse :

$$S = 16.59 \qquad Cl = 36.64$$

VII. — Enfin nous avons essayé d'améliorer le rendement en augmentant la pression. Il nous a paru inutile de maintenir un excès d'oxyde dichloré puisqu'on le retrouve régulièrement.

Nous avons donc chauffé les deux réagents en quantités équimoléculaires et en autoclave. Par une série d'essais nous avons trouvé que les conditions les plus favorables étaient de chauffer à 180° pendant 50 minutes. Cependant le rendement n'a pas dépassé 31 0/0 en produit rectifié.

Le sulfate de méthyle dichloré constitue un liquide incolore, peu odorant, bouillant à 100-103, sous 12-13 mm. Il présente les constantes suivantes :

$$d_{12} = 1.631 \qquad n_D^{12} = 1.4530$$

La réfraction moléculaire a été déterminée en partant de celle du sultate de méthyle. Un échantillon de ce dernier corps, bien rectifié a donné :

$$d_{16} = 1.331 \qquad n_D^{16} = 1.3893$$

d'où :
$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}=22.45$$

Eu attribuant aux deux groupements, OCH^3, leurs incréments habituels, on trouve pour incrément de SO^2 : 7,776. On en déduit pour $SO^2(OCH^2Cl)^2$: 32,344. Trouvé, 32,25.

Le sulfate de chlorométbyle est soluble dans l'éther, le benzène, lea alcools méthylique et éthylique sur lesquels il paraît réagir lentement.

Il est insoluble dans l'eau à froid. A chaud, il est hydrolysé très lentement, même en présence de soude diluée. Il faut, en effet, 8 heures de chauffage au B.-M. pour détruire totalement 0gr,6 de sulfate de chlorométhyle par 50 cc. de soude normale.

Cette hydrolyse, en dehors de l'acide sulfurique, engendre très peu de formaldéhyde et, surtout, de l'acide formique. La réaction normale, cependant, doit être :

$$SO^2(OCH^2Cl)^2 + 2H^2O = SO^4H^2 + 2CH^2O + 2HCl$$

Il ne semble pas douteux que l'acide formique trouvé résulte de l'action de la soude sur l'aldéhyde. suivant la réaction de Canizzarro :

$$2CH^2O + NaOH = CH^3OH + HCO^2Na$$

Cette réaction est presque complète par suite de la longue durée de l'hydrolyse. Voici d'ailleurs un exemple de cette opération (5) :

0gr,6092 de substance ont été hydrolysés par 50 cc. de soude normale, à la température du B.-M., dans un matras bien bouché. La disparition est totale au bout de 8 heures. On laisse refroidir, on amène le liquide à 125 cc. et sur 25 cc. on dose l'aldéhyde formique par le procédé à l'iode. On a trouvé CH^2O 0/0 = 0,55. Sur une autre prise de 25 cc., on titre l'aldéhyde et l'acide formique par le procédé au permanganate.

On a trouvé $H.CO^2H$ = 22,94 0/0.

En admettant la réaction de Canizzaro, 46 de HCO^2H correspondent à 60 de CH^2O, et 22,94 à $\frac{60 \times 22,94}{46} = 29,92$ de CH^2O. La quantité totale de formaldéhyde fournie par l'hydrolyse serait ainsi de 29,92 + 0,55 = 30,47.

Or la théorie donne 30,77. Cette concordance est une confirmation de notre hypothèse sur l'origine de l'acide formique.

* * *

On voit que nos résultats s'accordent bien avec ceux de Fuchs et Katscher; cependant notre point d'ébullition (100-103°, sous

(5) Nous sommes heureux de pouvoir remercier ici M. J. Deuvre, qui a bien voulu faire une partie des analyses nécessitées par ces recherches.

12-13 mm.) est sensiblement plus élevé que celui des savants allemands (96-97°, sous 14 mm.).

Nous avions reconnu que le sulfate de chlorométhyle réagit énergiquement sur l'aniline et sur certains sels alcalins comme le cyanure et le sulfure de sodium. Cependant des essais de chlorométhylation sur l'aniline, le phénol et le benzène avaient échoué. Nous nous étions proposé de reprendre ces recherches et d'essayer en même temps d'améliorer le rendement de la préparation. Ces projets sont maintenant définitivement abandonnés.

N° 50. — Les acides α-chloro-α-sulfopropionique et α-bromo-α-sulfopropionique et leur dédoublement optique; par H. J. BACKER et H. W. MOOK.

(26.3.1928.)

Les difficultés qu'on a rencontrées dans le dédoublement de l'acide chlorosulfoacétique (1) étaient dues à la forte tendance de ce composé une fois dédoublé à se racémiser (2). L'acide bromé correspondant, à savoir l'acide bromosulfoacétique, s'est montré également peu stable à l'état optiquement actif (3).

$$SO^3H\text{-}CHCl\text{-}CO^2H \qquad SO^3H\text{-}CHBr\text{-}CO^2H$$

Il nous a semblé intéressant de savoir si la substitution de l'hydrogène, rattaché au carbone asymétrique, pourrait stabiliser les molécules actives vis-à-vis des influences racémisantes.

En substituant le groupe méthyle à l'atome d'hydrogène, on aurait les acides α-chloro-α-sulfopropionique et α-bromo-α-sulfopropionique :

$$SO^3H\text{-}CCl(CH^3)\text{-}CO^2H \qquad SO^3H\text{-}CBr(CH^3)\text{-}CO^2H$$

Nous avons synthétisé chacun des deux acides par deux voies différentes.

1° Introduction du groupe sulfonique dans les acides α-chloro- et α-bromopropioniques :

$$CH^3\text{-}CHCl\text{-}CO^2H + SO^3 = CH^3\text{-}CCl(SO^3H)\text{-}CO^2H$$

$$CH^3\text{-}CHBr\text{-}CO^2H + SO^3 = CH^3\text{-}CBr(SO^3H)\text{-}CO^2H$$

2° Introduction d'halogène dans l'acide α-sulfopropionique :

$$SO^3H\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2H + Cl^2 = SO^3H\text{-}CCl(CH^3)\text{-}CO^2H + HCl$$

$$SO^3H\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2H + Br^2 = SO^3H\text{-}CBr(CH^3)\text{-}CO^2H + HBr$$

Les deux méthodes de préparation aboutissent à des produits identiques.

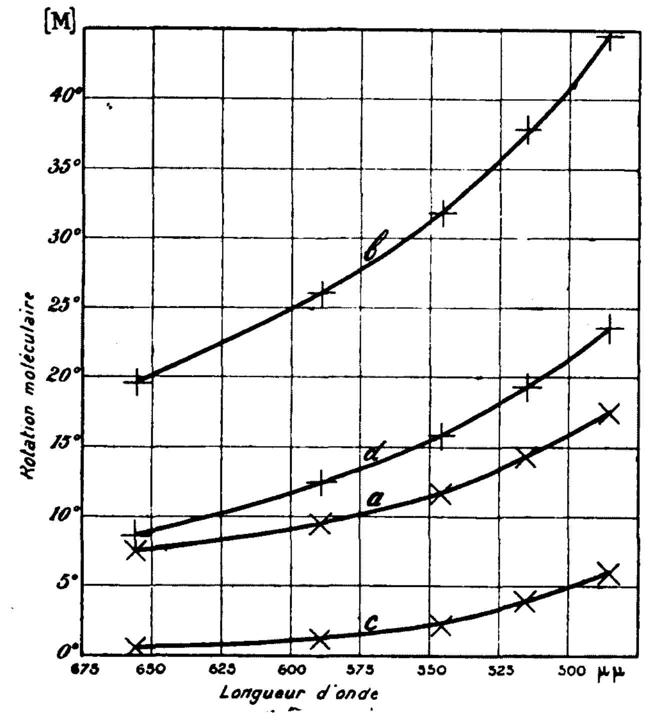
(1) POPE et READ, *Chem. Soc.*, 1908, t. 93, p. 794 ; 1914, t. 105, p. 811.
(2) BACKER et BURGERS, *Chem. Soc.*, 1925, t. 127, p. 233.
(3) BACKER et MOOK, *Proc. Acad. Amsterdam*, 1925, t. 28, p. 65.

Quant à la structure des matériaux de départ, des acides α-chloro-, α-bromo- et α-sulfopropioniques, on sait qu'ils portent le groupe substituant à la place-α, parce qu'on les a pu dédoubler optiquement. Il s'en suit avec certitude que les produits qui font l'objet de ce mémoire portent tant l'halogène que le groupe sulfonique à la place-α par rapport au groupe carboxyle.

Les deux acides s'obtiennent à l'état cristallisé en évaporant leurs solutions dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. Ils cristallisent avec une molécule d'eau.

Le dédoublement optique des deux acides a réussi par l'intermédiaire de leurs sels de strychnine, qui fournissent dans les deux cas l'énantiomorphe lévogyre à l'état pur.

Le pouvoir rotatoire des acides est très faible ; la rotation moléculaire pour la ligne D est 9°,5 pour l'acide chlorosulfopropionique



Dispersion rotatoire des acides et de leurs sels.

a) Acide chlorosulfopropionique,
b) Chlorosulfopropionate de sodium,
c) Acide bromosulfopropionique,
d) Bromosulfopropionate de sodium.

et 1°,2 pour l'acide bromosulfopropionique. La rotation des sels neutres est supérieure à celle des acides et dans la même direction.

Enfin nous avons abordé le but principal de cette recherche, l'étude de la racémisation.

A la température ordinaire, les acides actifs et leurs sels sont parfaitement stables.

Les sels, chauffés à 100° en présence d'un excès d'alcali, se décomposent par hydrolyse en perdant leur activité. Une racémisation n'a pas été observée.

La présence d'un atome d'hydrogène rattaché au carbone asymétrique semble donc être nécessaire pour la racémisation de tels acides actifs.

Partie expérimentale.

Acide α-chloro-α-sulfopropionique.

Sulfonation de l'acide α-chloropropionique. — On fait distiller 16 gr. (=0,2 mol.) d'anhydride sulfurique dans 21gr,6 (=0,2 mol.) d'acide α-chloropropionique.

Le mélange, porté à une température de 120°, dégage beaucoup de gaz, sans cependant s'échauffer de soi-même, ainsi qu'on l'observe dans la plupart de semblables sulfonations.

Chauffé ensuite jusqu'à 170°, le mélange se colore en noir, en dégageant encore beaucoup de gaz.

La masse réactionnelle versée dans l'eau, neutralisée par du carbonate barytique, bouillie en présence de charbon végétal, filtrée et concentrée, dépose 17-20 gr. du sel barytique, correspondant à 25 0/0 du rendement théorique.

Une partie de l'acide chloropropionique n'a pas réagi.

En extrayant à l'éther la solution acide avant l'addition du carbonate barytique, on peut récupérer environ la moitié de l'acide chloropropionique mis en œuvre. En tenant compte de cette matière récupérée, le rendement s'élève à 50 0/0 environ.

L'α-chloro-α-sulfopropionate de baryum cristallise avec trois molécules d'eau.

Subst., 0gr,3992 ; perte à 170°, 0gr,0568 ; $BaSO^4$, 0gr,2474. — Trouvé : H^2O, 14,23 ; Ba, 36,47. — Calculé pour $C^3H^3O^5ClSBa.3H^2O$ (377.97) : H^2O, 14,30 ; Ba, 36,34.

Chloruration de l'acide α-sulfopropionique. — La chloruration de l'acide libre réussit en solution aqueuse au-dessus de 100°.

La méthode la plus simple est de faire réagir en tube scellé un mélange du sulfopropionate et du chlorate de baryum avec un excès d'acide chlorhydrique selon l'équation :

$$6CH^3\text{-}CH(SO^3)(CO^2)Ba + Ba(ClO^3)^2 + 18HCl =$$

$$6CH^3\text{-}CCl(SO^3H)\text{-}CO^2H + 7BaCl^2 + 6H^2O$$

Le procédé suivant donne un bon résultat.

On chauffe pendant 6 heures en tube scellé 9gr,5 (0,03 mol./gr.) de

sulfopropionate de baryum cristallisé, 3gr,2 (0,01 mol./gr., soit un excès de 100 0/0) de chlorate de baryum cristallisé et 18 cc. (environ 0,2 mol./gr.) d'acide chlorhydrique concentré.

Le chlorate barytique se trouve dans un petit tube spécial, afin qu'il ne puisse pas réagir avant que le tube de Carius soit scellé. La réaction terminée, le baryum est précipité à l'acide sulfurique (80 cc. d'acide normal) et la solution acide est filtrée et évaporée pour chasser le chlore et l'acide chlorhydrique.

L'acide obtenu est dilué d'eau et neutralisé par du carbonate barytique; la solution filtrée, concentrée et refroidie, dépose le chlorosulfopropionate de baryum en petites aiguilles luisantes. Rendement 8 gr., soit 70 0/0 de ce qu'exige la théorie.

Subst., 0gr,5033; perte à 180°, 0gr,0718; $BaSO^4$, 0gr,3104 (Ba). — Subst., 0gr,3028; AgCl, 0gr,1151. — Subst., 0gr,3184; AgCl, 0gr,1212. — Subst., 0gr,3072; $BaSO^4$, 0gr,1860 (S). — Subst., 0gr,3123; $BaSO^4$, 0gr,1905 (S). — Trouvé : H^2O, 14,27; Ba, 36,29; Cl, 9,40, 9,42; S, 8,32, 8,38. — Calculé pour $C^3H^3O^5ClSBa.3H^2O$ (377,97) : H^2O, 14,30; Ba, 36,34; Cl, 9,38; S, 8,48.

L'acide libre et quelques sels. — Le sel barytique, décomposé par la quantité équimoléculaire d'acide sulfurique, donne une solution de l'acide libre, qui, évaporée dans le vide, enfin en présence d'anhydride phosphorique, abandonne l'acide cristallisé.

L'acide α-chloro-α-sulfopropionique donne des cristaux très hygroscopiques renfermant une molécule d'eau et fondant vers 93-94°.

Subst., 0gr,5648; 50cc,7 de NaOH, de 0,1073*n*. — Subst., 0gr,5405; 48cc,39 de NaOH. — Trouvé : poids équiv., 103,8, 104,1. — Calculé pour $C^3H^5O^5ClS.H^2O$ (206,59) : poids équiv., 103,3.

Le *sel de potassium* cristallise en prismes anhydres.

Subst., 0gr,3337; K^2SO^4, 0gr,2188. — Subst., 0gr,3000; AgCl, 0gr,1637. — Trouvé : K, 29,42; Cl, 13,50. — Calculé pour $C^3H^3O^5ClSK^2$ (264,75) : K, 29,54; Cl, 13,39.

Le *sel de thallium* forme des aiguilles luisantes exemptes d'eau.

Subst., 0gr,5123; TlI, 0gr,5703. — Trouvé : Tl, 68,68. — Calculé pour $C^3H^3O^5ClSTl^2$ (595,35) : Tl, 68,67.

Le *sel de baryum*, dont l'analyse a déjà été donnée ci-dessus, cristallise dans l'eau en aiguilles courtes et luisantes, renfermant trois molécules d'eau.

Solubilité (4). — 100 gr. d'eau dissolvent à 25° 3gr,38 du sel barytique cristallisé (3 aq.), soit 2gr,88 du sel anhydre.

Acide α-bromo-α-sulfopropionique.

Sulfonation de l'acide α-bromopropionique. — On introduit 16 gr. (= 0,2 mol./gr.) d'anhydride sulfurique dans 30gr,6 (= 0,2 mol./gr.) d'acide α-bromopropionique, en refroidissant à la glace.

Le produit, constituant l'anhydride mixte des acides bromopropionique et sulfurique, est un sirop épais et peu coloré. On le chauffe

(4) Voir *Zeit. physik. Ch.*, Cohen Festband, 1927, p. 177.

prudemment à 100° environ en l'agitant sans cesse. Une réaction vive se déclare, qui fait s'élever la température jusqu'à environ 140°, tandis que beaucoup de gaz se dégage. Le titrage montre qu'une des trois fonctions acides a disparu et qu'ainsi la transformation de l'anhydride mixte en acide sulfonique est terminée.

$$CH^3\text{-}CHBr\text{-}CO^2SO^3H \rightarrow CH^3\text{-}CBr(SO^3H)\text{-}CO^2H$$

L'acide sulfonique, dilué d'eau et neutralisé au carbonate de baryum, donne une solution qui, décolorée par du charbon végétal, filtrée et concentrée au bain-marie, fait cristalliser le bromosulfopropionate de baryum.

Le rendement est 26 gr. de sel, soit 30 0/0 du rendement théorique.

L'α-bromo-α-sulfopropionate de baryum cristallise avec 3 molécules d'eau.

Subst., 0gr,6094 ; perte à 170°, 0gr,0791 ; $BaSO^4$, 0gr,3370. — Subst., 0gr,5742 ; perte à 170°, 0gr,0734 ; $BaSO^4$, 0gr,3178. — Trouvé : H^2O, 12,98, 12,78 ; Ba, 32,54, 32,57. — Calculé pour $C^3H^3O^5SBrBa.3H^2O$ (422,43) : H^2O, 12,79 ; Ba, 32,52.

Bromuration de l'acide α-sulfopropionique. — L'acide α-sulfopropionique peut être bromé soit à l'état de sel, soit à l'état d'acide libre.

Le sulfopropionate de baryum, chauffé en tube scellé avec du brome et de l'eau, réagit vers 140°. Le produit renferme encore un peu de la substance de départ, qu'on peut éliminer par plusieurs cristallisations. Une température plus élevée, p. ex. 175°, est plus favorable à la bromuration. Le produit est identique à celui de l'autre préparation, mais une partie se décompose alors en perdant de l'acide carbonique.

L'acide sulfopropionique libre se brome plus aisément et à des températures moins élevées que le sel. Voici un procédé recommandable.

On chauffe en tube scellé pendant 8 heures à 85° ce mélange : 0,1 mol./gr. d'acide sulfopropionique, dissous dans 20 cc. d'eau, 20 gr. de brome (0,2 at. avec un excès de 25 0/0) et environ 4 cc. d'acide bromhydrique concentré, pour faire dissoudre le brome.

Le tube s'ouvre sans pression. On peut éliminer l'excès de brome en grande partie par une distillation à la vapeur d'eau. La solution saturée au carbonate barytique et filtrée à chaud (environ 150 cc.) dépose à l'état pur 36 gr. du bromosulfopropionate de baryum, soit plus de 80 0/0 du rendement théorique (42gr,92).

Subst., 0gr,5066 ; perte à 180°, 0gr,0639 ; $BaSO^4$, 0gr,2810. — Subst., 0gr,3229 ; AgBr, 0gr,1450. — Trouvé : H^2O, 12,61 ; Ba, 32,64 ; Br, 19,11. — Calculé pour $C^3H^3O^5BrSBa.3H^2O$ (422,43) : H^2O, 12,79 ; Ba, 32,52 ; Br, 18,92.

L'acide libre et quelques sels. — L'acide α-bromo-α-sulfopropionique, prenant naissance par décomposition du sel barytique par l'acide sulfurique, cristallise dans l'exsiccateur à anhydride phosphorique.

L'acide se présente en cristaux très hygroscopiques, fondant sans netteté vers 105-110° et renfermant une molécule d'eau.

Subst., 0gr,4661 ; 34cc,5 de NaOH, de 0,1073 *n*. — Trouvé : poids équiv., 125,9. — Calculé pour $C^3H^5O^5BrS.H^2O$ (251,05) : poids équiv., 125,5.

Le *sel de potassium* cristallise en aiguilles anhydres.

Subst., 0gr,3021 ; K^2SO^4, 0gr,1698. — Subst., 0gr,3116 ; AgBr, 0gr,1890. — Trouvé : K, 25,22 ; Br, 25,81. — Calculé pour $C^3H^3O^5BrSK^2$ (309,21) : K, 25,29 ; Br, 25,85.

Le *sel de thallium* se dépose en aiguilles luisantes et anhydres.

Subst., 0gr,5230 ; TlI, 0gr,5393. — Trouvé : Tl, 63,61. — Calculé pour $C^3H^3O^5BrSTl^2$ (639,81) : Tl, 63,89.

Le *sel de baryum*, décrit déjà plus haut, cristallise en petites aiguilles luisantes, renfermant 3 molécules d'eau.

Solubilité : 100 gr. d'eau dissolvent à 25° 5gr,03 du sel barytique cristallisé (3 aq.), soit 4gr,36 du sel anhydre.

Le dédoublement optique des deux acides.

L'*α.α*-chlorosulfopropionate de strychnine se prépare par double décomposition du sel sodique avec l'acétate de strychnine.

On peut le faire recristalliser en ajoutant 2 fois son poids d'eau froide et puis 18 fois son poids d'eau bouillante. En agitant le mélange ou fait dissoudre la substance dans l'espace d'une minute environ et puis on refroidit la solution par un courant d'eau froide jusqu'à ce que le sel cristallise. Ce sel de strychnine, décomposé à l'ammoniaque, donne un sel ammoniacal lévogyre de l'acide chlorosulfopropionique lévogyre.

Le *chlorosulfopropionate neutre de strychnine* cristallise en petites aiguilles fines et feutrées, qui, séchées à l'air, renferment 4 molécules d'eau.

Le sel peut aussi cristalliser avec 5 mol. d'eau.

Subst., 0gr,3989 ; perte à 105°, 0gr,0316. — Subst., 0gr,5042 ; 1,082 équiv. de NaOH. — Trouvé : H^2O, 7,92 ; poids équiv., 466,0. — Calculé pour $C^3H^5O^5ClS.2C^{21}H^{22}O^2N^2.4H^2O$ (929,02) : H^2O, 7,76 ; poids équiv., 464,5.

Subst., 0gr,5007 ; perte à 105°, 0gr,0489. — Subst., 0gr,5013 ; 1,058 équiv. de NaOH. — Trouvé : H^2O, 9,77 ; poids équiv., 473,8. — Calculé pour $C^3H^5O^5ClS.2C^{21}H^{22}O^2N^2.5H^2O$ (947,03) : H^2O, 9,51 ; poids équiv., 473,5.

Subst. séchée, 0gr,2990 ; AgCl, 0gr,0504. — Trouvé : Cl, 4,17. — Calculé pour $C^3H^5O^5ClS.2C^{21}H^{22}O^2N^2$ (856,95) : Cl, 4,14.

Après six cristallisations le sel est optiquement pur. On le décompose par addition d'ammoniaque ou de soude caustique et après filtration de la strychnine on élimine le reste de l'alcaloïde par une extraction au chloroforme.

En additionnant la solution du sel sodique ou ammoniacal de deux molécules d'acide sulfurique (excès de 100 0/0) on obtient l'acide libre, dont dans ces circonstances seulement la fonction

d'acide sulfonique est ionisée. C'est donc la rotation de l'ion monovalent que l'on mesure.

Nous allons donner la rotation observée α et la rotation moléculaire [M] pour plusieurs longueurs d'onde λ, exprimées en millimicrons.

Acide chlorosulfopropioniquc lévogyre, 0,0105 mol./gr. dan 100 cc. en présence de la quantité équimoléculaire d'acide sulfurique ; tube de 2 dm.

λ........	656	589	546	516	486
α....... .	— 0°16	0.20	0.245	0.30	0.37
[M]......	— 7°6	9.5	11.7	14.3	17.6

Sel sodique neutre de l'acide chlorosulfopropionique lévogyre, 0,0140 mol./gr. dans 100 cc. ; tube de 2 dm.

λ........	656	589	546	516	486
α........	— 0°55	0.73	0.89	1.06	1.25
[M]......	— 19°6	26.1	31.8	37.8	44.6

L'*acide α.α-bromosulfopropionique* peut être dédoublé à l'aide de strychnine selon la méthode que nous venons de décrire pour l'acide chlorosulfopropionique.

Le *bromosulfopropionate neutre de strychnine* est optiquement pur après six cristallisations dans 20 fois son poids d'eau.

Subst., 1gr,000; 1,978 équiv. de NaOH (crésolphtaléine). — Subst., 0gr,5482; perte à 110°, 0gr,0577. — Trouvé : H^2O, 10,52 ; poids équiv., 505,6. —Calculé pour $C^3H^3O^5BrS.2C^{21}H^{22}O^2N^2.6H^2O$ (1009,51) : H^2O, 10,71 ; poids équiv., 504,8.

Le sel de strychnine, décomposé par la quantité théorique de soude caustique, donne une solution du sel sodique lévogyre, qui, traitée d'un excès d'acide sulfurique, fournit l'acide lévogyre.

Acide bromosulfopropionique lévogyre, 0,0125 mol./gr. dans 100 cc. en présence d'acide sulfurique ; tube de 2 dm.

λ........	656	589	516	516	486
α........	— 0°015	0.03	0.055	0.10	0.i5
[M]......	— 0°6	1.2	2.2	4.0	6.0

Sel sodique neutre de l'acide bromosulfopropionique, 0,0132 mol./gr. dans 100 cc. ; tube de 2 dm.

λ...	656	589	546	516	486
α........	— 0°23	0.33	0.42	0.51	0.62
[M]......	— 8°7	12.5	15.9	19.3	23.5

Observations sur la racémisation des acides actifs. — Des solutions renfermant les acides actifs et leurs sels ont été examinées après avoir été conservées longtemps à la température ordinaire. Jamais on n'a constaté de différences appréciables, ainsi que les exemples suivants le montrent clairement.

Acide chlorosulfopropionique	$\alpha = -0^\circ 13$;	après 140	jours,	$\alpha = -0,14$
Sel ammoniacal	$\alpha = -0,18$;	— 720	—	$\alpha = -0,17$
Acide bromosulfopropionique	$\alpha = -0,03$;	780	—	$\alpha = -0,03$
Sel ammoniacal	$\alpha = -0,07$;	— 720	—	$\alpha = -0,06$

Donc les acides actifs et leurs sels sont parfaitement stables à la température ordinaire; même après deux ans on n'observe pas d'effet de racémisation.

A 100° l'activité des acides est encore stable. Nous nous sommes contentés de constater ce fait pour l'acide chlorosulfopropionique, la rotation de l'acide bromé étant trop faible pour montrer de petites différences éventuelles. Une solution de l'acide chlorosulfopropionique, chauffée pendant 57 heures à 100°, a gardé sa rotation initiale de 0°,31.

Les sels neutres des deux acides, surtout en présence d'un excès de base, ne sont plus stables à 100°. Cependant, le décroissement de la rotation doit être attribué à l'hydrolyse des composés qu'on peut constater par la formation des acides chlorhydrique (ou bromhydrique) et sulfureux.

L'acide bromé se décompose dans ces conditions encore plus vite que l'acide chloré. Mais une racémisation n'a pas pu être constatée.

Résultats. — Les acides α-chloro-α-sulfopropionique et α-bromo-α-sulfopropionique ont été synthétisés par deux méthodes différentes, prouvant leur structure.

Leur dédoublement optique à l'aide de strychnine a fourni pour la rotation moléculaire les valeurs suivantes :

Acide chlorosulfopropionique (ion monovalent)..	$[M]_D$ =	9°5
Sels neutres (ion divalent)	— =	26,1
Acide bromosulfopropionique (ion monovalent).	— =	1,2
Sels neutres (ion divalent)	— =	12,5

Les acides actifs et leurs sels sont stables vis-à-vis des influences de racémisation.

(Groningue, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.)

N° 51. — Nouveaux éthers de l'acide α-bromobutyrique; par Venancio DEULOFEU.

(7.3.1928.)

De l'acide α-bromobutyrique nous connaissons seulement les deux premiers éthers de la série des alcools aliphatiques : l'éther méthylique ayant été préparé par Duvillier (1) par l'action sur l'alcool du produit brut de l'action du brome sur l'acide butyrique, et l'éther éthylique obtenu par différentes voies par quelques

(1) *Ann. Chim.*, 1879 (5), t. 17, p. 555.

chercheurs ; la préparation la plus intéressante pour nous est celle de Michaele et Graves (2) qui l'ont obtenu en condensant l'alcool éthylique avec l'acide α-bromobutyrique par l'action de l'acide sulfurique. Ils ont employé de l'acide α-bromobutyrique brut.

Nous avons utilisé cette méthode pour la préparation des deux éthers propyliques de l'acide α-bromobutyrique, et de l'éther allylique jusqu'à présent inconnus. Le meilleur rendement a été obtenu avec l'alcool propylique normal, il est descendu avec de l'alcool isopropylique et a été moindre encore avec de l'alcool allylique.

Les éthers obtenus sont des liquides huileux plus pesants que l'eau. Les éthers des alcools propyliques ont une odeur agréable, non ceux de l'alcool allylique qui est un peu piquante.

Les deux premiers semblent se laisser distiller à la pression ordinaire sans décomposition, l'éther allylique en subit une légère qu'on peut remarquer à sa coloration et à la présence de petites quantités d'acide bromhydrique.

Partie expérimentale.

L'acide α-bromobutyrique employé a été préparé par la méthode de Fischer et Mouneyrat (3), et les alcools avant d'être utilisés ont été déshydratés par les méthodes usuelles.

Préparation de l'éther propylique de l'acide α-bromobutyrique.

On porte à l'ébullition pendant six heures dans un flacon à fond rond un mélange de 22 gr. d'alcool propylique normal additionné de la dixième partie de son poids d'acide sulfurique concentré qui agit comme catalyseur, et de 15 gr. d'acide α-bromobutyrique. Une fois l'ébullition finie, le liquide résultant est versé dans de l'eau glacée et l'éther lourd extrait avec de l'éther. Cet extrait est lavé avec une solution diluée de carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline, puis avec de l'eau pour chasser toute trace d'alcalinité ; ensuite séché sur du chlorure de calcium pendant la nuit. L'éther est chassé par distillation au bain-marie et le résidu distillé au bain d'huile à la pression ordinaire en recueillant ce qui passe entre 190°,5-194° qui est l'éther cherché. Rendement 11^{gr},2 qui correspond à 50 0/0 de la théorie.

Analyse. — (Méthode de Stepanow). — Subst., 0^{gr},2595 et 0^{gr},2760; NO^3Ag n/10, 12^{cc},5 et 10^{cc},7. — Trouvé (moyenne): Br 0/0, 38,3. — Calculé pour $C^7H^{13}O^2Br$: Br 0/0, 38,4.

Préparation de l'éther isopropylique.

En opérant comme pour la préparation précédente et en employant 24 gr. d'acide α-bromobutyrique, et 36 gr. d'alcool isopropylique additionnés du dixième de son poids d'acide sulfurique

(2) *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 4041.
(3) *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 2387.

nous avons recueilli entre 179-182°,10, 2 gr. de l'éther cherché. (30 0/0 du rendement théorique.)

Analyse. — Subst., 0gr,2217 et 0gr,2322; NO^3Ag *n*/10, 10cc,5 et 11cc,26. — Trouvé (moyenne) : Br 0/0, 38,4. — Calculé pour $C^7H^{13}O^2Br$: Br 0/0, 38,4.

Préparation de l'éther allylique.

On a utilisé 22 gr. d'acide, 33 gr. d'alcool allylique et 3gr,3 d'acide sulfurique concentré comme catalyseur, et employé la même méthode de préparation que ci-dessus. Le rendement obtenu de 6gr,8 correspond au 25 0/0 du rendement théorique. On a recueilli la fraction qui passe 189-193°.

Analyse. — Subst., 0gr,2262 et 0gr,2684; NO^3Ag *n*/10, 10cc,9 et 13cc,1. — Trouvé (moyenne) : Br 0/0, 38,8. — Calculé pour $C^7H^{11}O^2Br$: Br 0/0, 38,6.

Résumé. — Par l'action condensante de l'acide sulfurique ont été préparés trois nouveaux éthers de l'acide α-bromobutyrique : les deux éthers propyliques et l'éther allylique.

N° 52. — Réactions d'oxydation et de réduction simultanées et transpositions moléculaires. Transpositions des α-céto-alcoola et sur le mécanisme de la fermentation alcoolique ; par M. Al. FAVORSKY.

(11.2.1928.)

La réaction que nous avons découverte des transpositions moléculaires des α-céto-alcools, chauffés avec de l'acide sulfurique, représente un cas individuel des réactions d'oxydation et de réduction intramoléculaires simultanées, qui se réalisent largement dans la pratique du laboratoire ainsi qu'au laboratoire de la nature. Toutes les transpositions moléculaires de ce genre peuvent être divisées en la série suivante de groupes particuliers :

I. Transpositions moléculaires suivies d'élimination d'eau, on peut y compter les transpositions des α-glycols en général et des pinacones en particulier.

II. Transpositions moléculaires suivies d'addition d'eau : réaction de Canizarro.

III. Transpositions moléculaires qui se produisent avec conservation de la composition et quelquefois avec conservation des fonctions des molécules formées : transpositions des α-céto-alcools, transformations des aldéhydes en cétones et des cétones en cétones.

En laissant de côté pour le moment la question du mécanisme des transpositions du premier groupe, je vais étudier en détail le mécanisme des transpositions du second groupe et je devrais répéter encore une fois ce que j'avais dit sur ces transpositions il y a plus de trente ans (1). Je suis forcé de le faire, parce qu'on répète de temps en temps ce que j'avais dit alors, sans citer mon mémoire.

(1) Al. Favorsky, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1895, t. **27**, p. 8 ; 1894, t. **26**, p. 559.

En expliquant la formation des acides de la série acrylique par action de la solution aqueuse de carbonate de potasse sur les α-dichlorocétones asymétriques, j'avais admis alors que les produits résultant de ces transformations représentent des hydrates des cétones et que la transposition se produit d'après le schéma suivant :

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ C{<}^{OH}_{OH} \\ | \\ R \end{array} = HCl + \begin{array}{c} R \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CCl \\ |{>}O \\ COH \\ | \\ R \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R \\ | \\ CH^2 \\ | \\ R{-}CCl \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R \\ | \\ CH \\ \| \\ R{-}C \\ | \\ COOH \end{array}$$

Un peu plus tard, un schéma analogue fut donné pour les α-monochlorocétones :

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ CHCl \\ | \\ C{<}^{OH}_{OH} \\ | \\ R \end{array} = HCl + \begin{array}{c} R \\ | \\ CH \\ |{>}O \\ COH \\ | \\ R \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R \\ | \\ R{-}CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

Pour la transformation du chloral en acide dichloracétique sous l'action du cyanure de potassium, le schéma suivant fut donné :

$$\begin{array}{c} CCl^3 \\ | \\ C{\lessdot}^{O}_{H} \end{array} + HCN = \begin{array}{c} CCl^3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CN \end{array} = HCl + H{-}\begin{array}{c} CCl^2 \\ |{>}O \\ C \\ | \\ CN \end{array} \rightarrow$$

$$\begin{array}{c} CHCl^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CN \end{array} + H^2O = HCN + \begin{array}{c} CHCl^2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

Ce schéma fut soutenu par le fait que l'acide α-chloracrylique fut obtenu par l'action du sel jaune sur la trichloracétone.

$$\begin{array}{c} CCl^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} + HCN = \begin{array}{c} CCl^3 \\ | \\ COH \\ |\diagdown CN \\ CH^3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CCl^2 \\ |\;{>}O \\ C \diagdown CN \\ | \\ CH^3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ CO \\ | \\ CN \end{array} + H^2O =$$

$$HCN + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CHCl \\ | \\ COOH \end{array}$$

Dans les cas analogues des transpositions des aldéhydes sous l'action d'alcali, quand on obtient un acide et un alcool, ainsi que du glyoxal, méthyl-glyoxal et du benzile, quand on obtient des acides-alcools, il fut admis qu'on a dans ces cas pour molécules résultantes des aldéhydes et des cétones hydratés, et pour produits intermédiaires des oxydes-alcools ou des éthers-alcools.

Les schémas suivants furent donnés :

Pour l'aldéhyde benzoïque:

$$\begin{array}{ccccccc}
C^6H^5 & & C^6H^5 & & C^6H^5 & & C^6H^5\\
| & & | & & | & & |\\
C{<}^{O}_{H} & & H\text{-}C{<}^{OH}_{OH} & & H\text{-}C\text{-}OH & & CH^2OH\\
& + 2H^2O \rightarrow & & = H^2O + & >O & \rightarrow & \overline{}\\
C{<}^{O}_{H} & & H\text{-}C{<}^{OH}_{OH} & & H\text{-}C\text{-}OH & & COOH\\
| & & | & & | & & |\\
C^6H^5 & & C^6H^5 & & C^6H^5 & & C^6H^5
\end{array}$$

pour le glyoxal :

$$\begin{array}{ccccccc}
H & & H & & H & & H \quad H\\
| & & | & & | & & \diagdown\;\diagup\\
C=O & & C{<}^{OH}_{OH} & & C\text{-}OH & & C\text{-}OH\\
| & + 2H^2O = & | & = H^2O + & |>O & \rightarrow & |\\
C=O & & C{<}^{OH}_{OH} & & C\text{-}OH & & COOH\\
| & & | & & | & & \\
H & & H & & H & &
\end{array}$$

pour le benzile :

$$\begin{array}{ccccccc}
C^6H^5 & & C^6H^5 & & C^6H^5 & & C^6H^5 \quad C^6H^5\\
| & & | & & | & & \diagdown\;\diagup\\
CO & & C{<}^{OH}_{OH} & & C\text{-}OH & & C\text{-}OH\\
| & + 2H^2O = & | & = H^2O + & |>O & \rightarrow & |\\
CO & & C{<}^{OH}_{OH} & & C\text{-}OH & & COOH\\
| & & | & & | & & \\
C^6H^5 & & C^6H^5 & & C^6H^5 & &
\end{array}$$

Comme on le peut voir d'après les schémas donnés dans le cas des aldéhydes, du glyoxal et du chloral, la réduction se produit aux dépens de l'hydrogène du groupe aldéhyde et l'oxydation aux dépens de l'oxygène de l'eau; dans le cas des chlorocétones et du benzile, la réduction s'effectue par la transposition du radical, les oxydes-alcools, les chloro-oxydes-alcools et les éthers-alcools intermédiaires, qui se forment en présence de l'alcali, se transforment ultérieurement en acides.

Dans le cas des transpositions moléculaires des α-céto-alcools nous avons un procédé analogue, nous avons de même la formation des oxydes-alcools intermédiaires qui peuvent se former en ce cas sans l'influence de l'eau, la réaction se produisant en milieu acide, on n'a pas de formation d'acides, on obtient des α-céto-alcools isomères à ceux résultant d'après le schéma suivant:

```
  R'           R'          R'
  |            |           |
  C=O          C-OH        CHOH
  |  ↖    →    | >O   →    |
  CHOH       H-C           C=O
  |            |           |
  R            R           R
```

Le carbonyle du céto-alcool se réduit en groupe alcool et le groupe alcool s'oxyde en carbonyle, la réduction se produit aux dépens des deux hydrogènes, quand nous avons un groupe alcool secondaire et aux dépens de l'hydrogène de l'oxhydryle et du radical dans le cas du groupe alcool tertiaire :

```
    R'           R'          R'   R
    |            |            \  /
    C=O          C-OH          C-OH
    |      →     | >O    →     |
    COH          C             C=O
   /   \        /  \           |
  R     R      R    R          R
```

Les faits observés pour le méthyl-propionyl-carbinol et l'éthyl-butyryl-carbinol montrent que les transpositions moléculaires de ces α-céto-alcools ont lieu quand on les chauffe en présence d'acide sulfurique ; si leur structure est normale, le groupe carbonyle change de place avec le groupe alcool secondaire, tâchant de prendre une position plus proche de la fin de la chaîne normale.

On observe le même fait dans le cas du méthyl-triméthyl-acétyl-carbinol, le carbonyle prend une position plus proche de la fin du reste de la molécule, qui a une structure normale :

```
          CH3-CHOH             CH3-CH                  CH3-C=O
(I)            |       →           | >O     →              |
     CH3-CH2-C=O          CH3-CH2-C-OH          CH3-CH2-CHOH

        CH3-CH2-CHOH           CH3-CH2-CH              CH3-CH2-C=O
(II)               |     →             | >O    →               |
  CH3-CH2-CH2-C=O       CH3-CH2-CH2-C-OH      CH3-CH2-CH2-CHOH

       (CH3)3C-C=O           (CH3)3C-COH           (CH3)3C-CHOH
(III)          |       →             | >O    →            |
           CH3-CHOH               CH3-CH               CH3-CO
```

Ce fait montre que dans une chaîne normale d'atomes de carbone unis par une liaison simple, l'aptitude des atomes de carbone à fixer l'oxygène et d'autres atomes ou groupes d'atomes négatifs augmente à partir du centre à la périphérie, elle est la plus grande chez l'atome en position 2. Cela tout à fait d'accord avec les observations de M. Michael (2) et de M. J. M. Konovaloff (3). Le premier a

(2) MICHAEL, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 4036 ; 1906, t. **39**, p. 2154 ; 1907, t. **40**, p. 140.

(3) M. KONOVALOFF, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, 1893, t. **25**, p. 476.

montré que pendant l'action de l'acide iodhydrique sur la mannite et pendant l'action du chlore et du brome sur l'hexane, l'halogène se place de préférence en position 2 et bien plus rarement en position 3; d'après les travaux de M. Konovaloff dans le cas de la nitration de l'hexane, le groupe NO^2 se place aussi en position 2. L'aptitude prépondérante à s'oxyder que possèdent les atomes du carbone en position 2 ou en positions les plus rapprochées d'elle, peut expliquer une des règles de M. E. E. Wagner sur l'oxydation des cétones, qui dit, que pendant l'oxydation des cétones mixtes, lorsque le degré de l'hydrogénation des groupes voisins du groupe carbonyle est le même, le groupe appartenant au radical moyen s'oxyde de préférence.

Les nombreuses transpositions moléculaires des pinacones et des éthylène-glycols trisubstitués à chaîne ouverte donnent ordinairement des pinacolines et de cétones qui ont le carbonyle placé aussi près que possible de la fin de la chaîne.

Regardant la réaction de déshydratation des α-glycols comme une réaction de réduction et d'oxydation intramoléculaire simultanée, nous devrons admettre que la direction de la réaction dépend de l'aptitude prépondérante à s'oxyder que possède un des deux carbones hydroxylés.

Ce sera la cause principale qui dirigera la transposition moléculaire, la migration des radicaux n'en sera que la suite.

Quelquefois, quand par exemple, un des carbones hydroxylés est uni à un ou deux phényles et l'autre à un ou deux racidaux alcyles, nous voyons à de rares exceptions près, que dans les transpositions moléculaires des α-glycols en général et des pinacones en particulier les phényles et les carbonyles jouent des rôles antagonistes, la formation d'une cétone contenant un groupe benzoyle n'a pas lien, le carbone uni au groupe phényle possède une aptitude de s'oxyder minimale. L'influence des radicaux alcoyles augmente l'aptitude des carbones hydroxylés à s'oxyder, le radical méthyle possède l'influence la plus grande. Plus la structure du radical devient compliquée, plus son influence devrait s'affaiblir, mais on ne trouve pas de grande différence entre l'influence des radicaux homologues voisins, c'est pourquoi les transpositions moléculaires des pinacones alcoylées, ayant deux radicaux différents unis au carbone hydroxylé, ont lieu avec formation de deux cétones; si l'un des radicaux de la pinacone était le radical méthyle, la formation de la cétone au groupe acétyle sera prépondérante.

Cette nouvelle explication de la réaction de déshydratation des α-glycols nous permet de tirer les quelques conclusions suivantes: Dans les cétones qui se forment pendant les transpositions moléculaires, l'oxygène est uni, comme nous venons de le voir, à celui des deux atomes de carbone de l'α-glycol, qui est plus capable de s'oxyder, alors l'autre cétone isomère, qui ne se forme pas pendant la transposition moléculaire, mais qui peut être obtenue synthétiquement, doit être instable et on peut attendre sa transformation en la première cétone.

Nous avons réussi à prouver expérimentalement cette conclu-

sion : Mlle A. Tschilinegarjan (4) a montré dans notre laboratoire que la phényl-isopropyl-cétone, obtenue synthétiquement, se transforme sous l'action du chlorure de zinc à 350° en la méthylphénylacétone asymétrique obtenue par transposition moléculaire du diméthylphényléthylène-glycol par M. Tiffeneau (5) :

$$\begin{array}{ccccc}
CH^3 \quad CH^3 & & C^6H^5 \quad CH^3 & & CH^3 \quad CH^3 \\
\diagdown \;\; \diagup & & \diagdown \;\; \diagup & & \diagdown \;\; \diagup \\
COH & & CH & & CH \\
| & \rightarrow & | & \leftarrow & | \\
CHOH & & CO & & CO \\
| & & | & & | \\
C^6H^5 & & CH^3 & & C^6H^5
\end{array}$$

Nous avons déjà les données expérimentales complètes sur les transpositions analogues de la phénylbutyl-tert.-cétone et de la phénylamyltert.-cétone.

La transposition du méthylbenzoylcarbinol en phénylacétylcarbinol, que nous avons étudiée est d'un intérêt spécial. Cette transposition s'effectue par chauffage du carbinol avec de l'acide sulfurique, comme pour les autres céto-alcools, et en outre nous avons réussi à réaliser cette transposition dans les conditions de la fermentation alcoolique. Ce dernier fait est surtout important, car il présente le premier cas, prouvé expérimentalement, de la réaction d'oxydation et de réduction simultanées qui se produit sous l'action de l'enzyme de la fermentation alcoolique ;

$$\begin{array}{ccccc}
C^6H^3 & & C^6H^5 & & C^6H^5 \\
| & & | & & | \\
C=O & & C\text{-}OH & & CHOH \\
| & \rightarrow & \nearrow \; | \; \rangle O & \rightarrow & | \\
CHOH & & H\text{—}C & & C=O \\
| & & | & & | \\
CH^3 & & CH^3 & & CH^3
\end{array}$$

Ce fait noua donne le droit de représenter avec bien plus de fondement qu'auparavant la décomposition de la molécule de glucose pendant la fermentation alcoolique comme une série de réactions de réduction et d'oxydation simultanées qui se poursuivent d'après le processus suivant :

I. La molécule de glucose se scinde et donne deux molécules d'aldéhyde glycérique, au point de rupture un atome de carbone se réduit en donnant un groupe alcool primaire, l'autre s'oxyde en donnant un groupe aldéhyde.

II. L'aldéhyde glycérique, étant un α-glycol, élimine de l'eau et se transforme en méthylglyoxal.

III. Une molécule d'aldéhyde glycérique et une molécule de

(4) Al. Favorsky, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 221.
(5) Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 25.

méthylglyoxal avec de l'eau donnent une molécule de glycérine et une molécule d'acide pyruvique.

IV. L'acide pyruvique en se décomposant donne de l'aldéhyde acétique et de l'anhydride carbonique.

V. Une molécule d'aldéhyde acétique et une molécule de méthylglyoxal avec une molécule d'eau donnent de l'alcool éthylique et de l'acide pyruvique.

Prenant en égard l'explication que j'ai donnée pour les réactions de réduction et d'oxydation simultanées, suivies d'addition d'une molécule d'eau, on peut représenter la marche de la transformation du glucose par les équations suivantes :

$$
\text{(I)}\quad
\begin{array}{l}
CH^2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CHOH\\ |\\ C{<}^{O}_{H}
\end{array}
=
\begin{array}{l}
CH^2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ C{<}^{O}_{H}\\ \hline CH^2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ C{<}^{O}_{H}
\end{array}\ ;
\qquad
\text{(II)}\quad
\begin{array}{l}
CH^2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ C{<}^{O}_{H}
\end{array}
= H^2O +
\begin{array}{l}
CH^3\\ |\\ CO\\ |\\ C{<}^{O}_{H}
\end{array}\ ;
$$

$$
\text{(III)}\quad
\begin{array}{l}
CH^3\\ |\\ CO\\ |\\ C{<}^{O}_{H} \quad + H^2O\\ C{<}^{O}_{H} \quad + H^2O\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH^2OH
\end{array}
=
\begin{array}{l}
CH^3\\ |\\ CO\\ |\\ CH{<}^{OH}_{OH}\\ CH{<}^{OH}_{OH}\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH^2OH
\end{array}
= H^2O +
\begin{array}{l}
CH^3\\ |\\ CO\\ |\\ H-C-OH\\ \quad |{>}O\\ CHOH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH^2OH
\end{array}
\rightarrow
\begin{array}{l}
CH^3\\ |\\ CO\\ |\\ C{<}^{O}_{OH}\\ \hline CH^2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH^2OH
\end{array}\ ,
$$

$$
\text{(IV)}\quad
\begin{array}{l}
CH^3\\ |\\ CO\\ |\\ C{<}^{O}_{OH}
\end{array}
=
\begin{array}{l}
CH^3\\ |\\ C{<}^{O}_{H}\\ \hline CO^2
\end{array}\ ;
$$

$$
\text{(V)}\quad
\begin{array}{l}
CH^3\\ |\\ C{<}^{O}_{H} \quad + H^2O\\ C{<}^{O}_{H} \quad + H^2O\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3
\end{array}
=
\begin{array}{l}
CH^3\\ |\\ CH{<}^{OH}_{OH}\\ CH{<}^{OH}_{OH}\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3
\end{array}
= H^2O +
\begin{array}{l}
CH^3\\ |\\ CH-OH\\ \quad |{>}O\\ H\ \ C-OH\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3
\end{array}
\rightarrow
\begin{array}{l}
CH^3\\ |\\ CH^2OH\\ \hline C{<}^{O}_{OH}\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3
\end{array}
$$

Si l'on prend en égard que pendant la marche normale de la fermentation alcoolique, la glycérine ne se forme qu'en quantité de 2-3 0/0, il sera clair que la transposition III ne se produit qu'au commencement du processus, elle est nécessaire pour provoquer la formation d'acide pyruvique, quand cette formation a commencé et que l'acide a commencé à se décomposer en donnant l'aldéhyde acétique, ce dernier réagit dès lors avec le méthylglyoxal, la formation de glycérine s'arrête et l'aldéhyde glycérique se transforme exclusivement en méthylglyoxal.

M. Neuberg (6) a montré que si l'on fixe l'aldéhyde acétique par du sulfite de soude, le rendement en glycérine peut être augmenté jusqu'à 30 0/0.

L'expérience réalisée dans notre laboratoire par M. Stavitzky, a montré que si l'on ajoute à la solution de sucre, avant la fermentation, environ 2 0/0 d'aldéhyde acétique, on ne trouve point de glycérine parmi les produits de la fermentation. Il faut admettre que la direction de la réaction d'un côté ou de l'autre, du côté de la formation de l'aldéhyde glycérique, de la glycérine et dn méthylglyoxal, ou du côté de la formation exclusive de ce dernier, dépend des vitesses des réactions entre le méthylglyoxal et l'aldéhyde glycérique d'une part et entre le méthylglyoxal et l'aldéhyde acétique de l'autre, la première est très petite, la seconde est très grande. La vitesse dépend non seulement des masses qui agissent, mais aussi du milieu où la réaction se produit. M. Neuberg (7) a montré que pendant la fermentation alcoolique en présence de carbonate de soude et d'autres sels, qui ont une réaction alcaline, il se forme outre l'alcool et la glycérine encore de l'acide acétique. La formation de ce dernier peut être expliquée, si l'on admet que le sel alcalin, qui se trouve dans la liqueur qui fermente produit une dépression catalytique sur la réaction entre l'aldéhyde acétique et le glyoxal; sa vitesse diminue; au contraire la vitesse de la réaction entre le méthylglyoxal et l'aldéhyde glycérique augmente; le rendement de la glycérine augmente de même. A côté de cela augmente la vitesse de la réaction entre les molécules de l'aldéhyde acétique qui, dans les conditions normales, est presque égale à zéro, et peut-être une nouvelle réaction prend place, la réaction entre les aldéhydes acétique et glycérique :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C\lessgtr^{O}_{H} + H^2O \\ \\ C\lessgtr^{O}_{H} + H^2O \\ | \\ CH^3 \end{array} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH<^{OH}_{OH} \\ \\ CH<^{OH}_{OH} \\ | \\ CH^3 \end{array} = H^2O + \begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ H—C\text{-}OH \\ \searrow\ \ >O \\ CH\text{-}OH \\ | \\ CH^3 \end{array} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C\lessgtr^{OH}_{O} \\ \hline CH^2OH \\ | \\ CH^3 \end{array};$$

(6) NEUBERG, *Biochem. Zeitschr.*, 1918, t. 89, p. 365.
(7) NEUBERG, *Biochem. Zeitschr.*, 1919, t. 96, p. 172.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH<^{OH}_{OH} \\ CH<^{OH}_{OH} \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{array} = H^2O + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ H-C-OH \\ \;\;>O \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{array} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C<^{O}_{OH} \\ \hline CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{array}$$

Outre toutes ces réactions de réduction et d'oxydation simultanées qui ont lieu dans les conditions de la fermentation alcoolique, M. Neuberg (8) a obtenu encore un type de réactions de cette sorte, analogue à la condensation benzoïnique, il a réussi à joindre l'aldéhyde acétique à l'aldéhyde benzoïque et à obtenir le phénylacétylcarbinol. Ne suspectant pas la possibilité des transpositions moléculaires dans les conditions de la fermentation alcoolique, M. Neuberg donne pour la réaction de sa formation l'explication suivante qui est peu probable. Admettant que la synthèse se produit aux dépens de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide pyruvique, il donne pour elle le schéma suivant :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + C\begin{array}{l} /H \\ -C^6H^5 \\ \backslash\backslash O \end{array} + H\,-O-H = CO\begin{array}{l} /OH \\ \backslash OH \end{array} + \left(CH^3-\underset{|}{C}=O + \underset{|}{C}\begin{array}{l} /H \\ -C^6H^5 \\ \backslash OH \end{array} \right)$$

$$CH^3-CO-CHOH-C^6H^5$$

M. Neuberg (9) a été forcé d'admettre un tel mécanisme en faveur duquel on chercherait en vain de trouver des analogies, parce qu'il était sûr que le phénylacétylcarbinol qu'il avait obtenu se forme immédiatement à partir de l'acide pyruvique et de l'aldéhyde benzoïque. Si l'on prend en égard la transposition moléculaire du méthylbenzoylcarbinol en phénylacétylcarbinol, que nous avons constatée, la synthèse du premier carbinol représentera un cas typique de la condensation benzoïnique :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + C\begin{array}{l} //O \\ -C^6H^5 \\ \backslash H \end{array} = \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ COH-CO-C^6H^5 \\ | \\ COOH \end{array} = CO^2 + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHOH \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

le phénylacétylcarbinol, obtenu par M. Neuberg ne sera qu'un produit d'une transposition moléculaire. Une partie du céto-alcool dans nos conditions, ainsi que dans les conditions de M. Neuberg se réduit en méthylphényléthylèneglycol.

Il convient de dire ici que d'après l'explication que nous

(8) Neuberg, *Biochem. Zeitschr.*, 1921, t. 115, p. 282.
(9) Neuberg et Ohle, *Biochem. Zeitschr.*, 1922, t. 127, p. 327.

avons donnée des réactions de réduction et d'oxydation simultanées que représentent des réactions inter- ainsi que intramolécnlaires, on voit clairement où est la source de l'hydrogène qui produit la réduction. Dans les conditions normales de la fermentation c'est l'hydrogène de l'eau et du groupe aldéhyde, ce dernier migre de l'atome du carbone qui s'oxyde à celui qui se réduit. C'est ce que nous avons dans la transformation du glyoxal en acide glycolique, du méthylglyoxal en acide lactique et du benzile en acide benzylique sous l'action de l'alcali ; nous avons seulement dans la transformation du benzile, an lieu de la migration de l'hydrogène, la migration du radical phényle.

La réduction dans les conditions de la fermentation alcoolique des aldéhydes divers en alcools correspondants, de l'aldéhyde glycolique en éthylène-glycol (10), de l'aldol en β-butylène-glycol (11), de l'acétylcarbinol en propylène-glycol (12), effectuées par M. Nenberg, et la réduction du phénylacétylcarbinol en méthylphényléthylèneglycol effectuée par nous, ainsi que par M. Neuberg (13), se produisent d'une façon analogue et probablement aux dépens de l'hydrogène du méthylglyoxal. Dans le cas du phénylacétylcarbinol, par exemple, nous aurons le schéma :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C{<}^{OH}_{OH} \\ | \\ CHOH \\ | \\ C^6H^5 \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ {}^{HO}_{HO}{>}C \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} = H^2O + \begin{array}{l} CH^3 \quad \longrightarrow H \\ | \qquad\quad\;\; | \\ C - O - C\text{-}OH \\ | \;\; \backslash OH \quad | \\ CHOH \quad\; CO \\ | \qquad\quad\;\; | \\ CH^3 \qquad\; CH^3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ C^6H^5 \end{array} + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

La réduction des produits nitro en amines primaires (14), des hyposulfites en sulfites et en hydrosulfures (15), du diéthyldisulfure en mercaptan éthylique (16) peut être illustrée par des schémas analogues suivants :

$$(I) \qquad R\text{-}N{\lessgtr}^{O}_{O} + H^2O = R\text{-}N{\equiv}\begin{array}{l} O \\ OH \\ OH \end{array} ;$$

$$R\text{-}N{\equiv}\begin{array}{l} O \\ OH \\ OH \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ HO\text{-}CO\text{-}H \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} = H^2O + \begin{array}{l} \qquad\quad \longrightarrow H \\ \quad\;\; O \qquad\quad | \\ R\text{-}N - O - C\text{-}OH \\ \quad \backslash OH \qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\quad\;\; CO \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad\quad\;\; CH^3 \end{array} \rightarrow$$

(10) NEUBERG et SCHWENK, *Biochem. Zeitschr.*, 1915, t. 71, p. 114.
(11) NEUBERG et KERB, *Biochem. Zeitschr.*, 1918, t. 92, p. 96.
(12) FARBR et NORD, *Biochem. Zeitschr.*, 1920, t. 112, p. 311.
(13) NEUBERG et KOMAREWSKY, *Biochem. Zeitschr.*, 1927, t. 182, p. 285.
(14) NEUBERG et WELDE, *Biochem. Zeitschr.*, 1914, t. 60, p. 470.
(15) NEUBERG et WELDE, *Biochem. Zeitschr.*, 1914, t. 67, p. 111.
(16) NEUBERG et SCHWENK, *Biochem. Zeitschr.*, 1915, t. 71, p. 118.

$$\begin{matrix}COOH\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{matrix} + R{-}N{\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ -OH\\ \searrow H\end{smallmatrix}};\qquad R{-}N{\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ -OH\\ \searrow H\end{smallmatrix}} = H^2O + R{-}N{=}O;$$

$$R{-}N{=}O + H^2O = R{-}N{\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow OH\end{smallmatrix}};\qquad R{-}N{\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow OH\end{smallmatrix}} + \begin{matrix}H\\ |\\ HO{-}C{-}OH\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{matrix} =$$

$$H^2O + R{-}N{\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow O\text{———}\end{smallmatrix}}\begin{matrix}H\\ |\\ C{-}OH\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}COOH\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{matrix} + R{-}N{\begin{smallmatrix}\nearrow H\\ \searrow OH\end{smallmatrix}};$$

$$R{-}N{\begin{smallmatrix}\nearrow H\\ \searrow OH\end{smallmatrix}} + \begin{matrix}H\\ |\\ HO{-}C{-}OH\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{matrix} = H^2O + R{-}N{\begin{smallmatrix}\nearrow H\\ \searrow O\text{———}\end{smallmatrix}}\begin{matrix}H\\ |\\ C{-}OH\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{matrix} =$$

$$R{-}NH^2 + \begin{matrix}COOH\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{matrix}$$

(II)
$$\begin{smallmatrix}NaO\\ NaO\end{smallmatrix}{>}S{\begin{smallmatrix}\nearrow S\\ \searrow O\end{smallmatrix}} + H^2O = \begin{smallmatrix}NaO\\ NaO\end{smallmatrix}{>}S{\begin{smallmatrix}\nearrow S{<}\begin{smallmatrix}H\\ OH\end{smallmatrix}\\ \searrow O\end{smallmatrix}};\qquad \begin{smallmatrix}NaO\\ NaO\end{smallmatrix}{>}S{\begin{smallmatrix}\nearrow S{<}\begin{smallmatrix}H\\ OH\end{smallmatrix}\\ \searrow O\end{smallmatrix}} +$$

$$\begin{matrix}H\\ |\\ HO{-}C{-}OH\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{matrix} = H^2O + \begin{smallmatrix}NaO\\ NaO\end{smallmatrix}{>}S{=}S{\begin{smallmatrix}\nearrow H\\ \searrow O\text{———}\end{smallmatrix}}\begin{matrix}H\\ |\\ C{-}OH\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{matrix} \rightarrow$$

$$\begin{matrix}COOH\\ |\\ CO\\ |\\ CH^3\end{matrix} + \begin{smallmatrix}NaO\\ NaO\end{smallmatrix}{>}S{\begin{smallmatrix}\nearrow SH^2\\ \searrow O\end{smallmatrix}} \rightarrow SH^2 + \begin{smallmatrix}NaO\\ NaO\end{smallmatrix}{>}S{=}O$$

$$\text{(III)}\quad \begin{array}{l} C^2H^5\text{-}S \\ \quad | \\ C^2H^5\text{-}S \end{array} + H^2O = \begin{array}{l} C^2H^5\text{-}S<^{H}_{OH} \\ \quad | \\ C^2H^5\text{-}S \end{array} ;$$

$$\begin{array}{l} C^2H^5\text{-}S<^{H}_{OH} \\ \quad | \\ C^2H^5\text{-}S \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ OH\text{-}C\text{-}OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} = H^2O + \begin{array}{l} C^2H^5\text{-}S<^{H}_{O\text{———}C\text{-}OH} \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ C^2H^5\text{-}S \qquad\quad CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \end{array} \rightarrow$$

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} + \begin{array}{l} C^2H^5\text{-}S<^{H}_{H} \\ \quad | \\ C^2H^5\text{-}S \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C^2H^5\text{-}SH \\ \hline C^2H^5\text{-}SH \end{array}$$

Quand on explique de cette manière les réactions de réduction qui se produisent dans les conditions de la fermentation alcoolique, 50 0/0 et même 100 0/0 du produit réduit peuvent être obtenus, il faut seulement que la solution contienne assez de sucre et conséquemment assez de méthyl-glyoxal, c'est seulement grâce à la représentation incorrecte du mécanisme de la réaction Canizarro, qu'il sembla difficile à M. Neuberg (17) de l'appliquer au processus de la fermentation alcoolique.

Il est admis d'expliquer les procédés qu'on observe dans les conditions de la fermentation alcoolique par l'action d'une série de ferments spécifiques, produits par la levûre, ainsi les réactions de réduction sont attribuées à l'action de la réductase, la transformation de l'acide pyruvique en anhydride carbonique et aldéhyde est attribuée à l'action de la carboxylase, la synthèse des α-céto-alcools à l'action de la carboligase. Les transpositions moléculaires des α-céto-alcools que nous avons observées, on pourrait les attribuer aussi à l'action d'un ferment spécifique, qu'on pourrait nommer « transformase », mais je pense que ce n'est point du tout nécessaire.

Toute la marche de la transformation du glucose représente une série de réactions conjuguées d'oxydation et de réduction simultanées, les transformations moléculaires que nous avons observées possèdent le même caractère, c'est pourquoi il y a assez de causes pour admettre que toutes ces réactions, d'un mécanisme analogue, se produisent sous l'influence d'un seul ferment, qui doit être nommé « l'oxydoréductase » de la fermentation alcoolique.

Cette idée, que je me suis permis d'exprimer dans une communication préalable sur le mémoire donné (18), a évidemment mûri dans l'esprit de plusieurs biochimistes, étudiant les procédés de la fermentation. La même idée fut exprimée par M. S. Kostyschew (19)

(17) Neuberg et Lewite, *Biochem. Zeitschr.*, 1918, t. **91**, p. 358.
(18) Al. Favorsky, *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. **39**, p. 216.
(19) S. Kostyschew, *Zeit. f. physiol. Ch.*, 1926, t. **154**, p. 263.

avec une argumentation correspondante et un peu plus tard par M. A. Kluyver (20).

La partie expérimentale de ce travail est exposée dans les mémoires suivants de M. Wl. Wassilieff, M[lle] A. I. Oumnoff, M[me] E. Venus-Daniloff, M[lle] E. M. Kotchergine.

(Leningrad, Université, Laboratoire de Chimie Organique.)

N° 53. — Action du pentachlorure de phosphore sur l'éthyl-butyl-tert.-cétone. Transf. du méthyl-triméthyl-acétylcarbinol en butyl-tert.-acétyl-carbinol; par M. Wl. WASSILIEFF.

M. Al. Favorsky (1) a montré que les cétones, selon leur structure, donnent sous l'action du pentachlorure de phosphore, soit un produit de substitution de l'oxygène du groupe carbonyle par le chlore, soit des chlorocétones, après une transposition préalable qui se produit sous l'action du réactif. La pinacoline réagit d'après le premier type, l'éthyl-butyl-tert.-cétone d'après le second, comme cela a été démontré par son étude :

$$\begin{array}{c} CH^3\ CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ |\ \diagup \\ C \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array} + PCl^5 = POCl^3 + \begin{array}{c} CH^3\ CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ |\ \diagup \\ C \\ | \\ CCl^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} ;$$

$$\begin{array}{c} CH^3\ CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ |\ \diagup \\ C \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3\ CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ |\ \diagup \\ C \\ | \\ COH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array} + PCl^5 = PCl^3 + \begin{array}{c} CH^3\ CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ |\ \diagup \\ C \\ | \\ C{<}^{OH}_{Cl} \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^3 \end{array} ;$$

$$\begin{array}{c} CH^3\ CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ |\ \diagup \\ C \\ | \\ C{<}^{OH}_{Cl} \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^3 \end{array} = HCl + \begin{array}{c} CH^3\ CH^3\ CH^3 \\ \diagdown\ |\ \diagup \\ C \\ | \\ CO \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

La cétone (1 mol.) fut introduite goutte à goutte dans une cornue qui contenait du pentachlorure de phosphore (1 mol. + un petit excès). La réaction exige un chauffage jusqu'à 70° au bain-marie.

(20) A. J. Kluyver, *Zeit. f. physiol. Ch.*, 1926, t. 158, p. 111.
(1) M. Al. Favorsky, *Journ. f. pr. Chem.*, 1913, t. 88, p. 641.

Le mélange des produits fut versé sur de la glace pilée, et, après décomposition du trichlorure de phosphore, séparé dans un entonnoir. La fraction principale du produit séché sur du chlorure de calcium, distille à 84° sous 53 mm., c'est un liquide incolore d'odeur camphrée.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1400; CO^2, 0gr,2893 ; H^2O, 0gr,1105. — II. Subst. 0gr,1324 ; CO^2, 0gr,2732; H^2O, 0gr,1057. — III. Subst., 0gr,1278; AgCl, 0gr, 1271. — IV. Subst., 0gr,1416; AgCl, 0gr,1864. — Trouvé : C 0/0, 56,36 et 56,28; H 0/0, 8,83 et 8,94 ; Cl 0/0, 24,02 et 23,75. — Calculé pour $C^7H^{13}ClO$: C 0/0, 56,58; H 0/0, 8,76; Ag 0/0, 23,88.

Poids spécifique de l'α-chloro-éthyl-butyl-tert.-cétone obtenue : $D^{20}_0 = 0,9814$; $D^0_0 = 0,9993$. Le produit réduit la liqueur de Fehling lentement, à froid et rapidement à chaud. La chlorocétone fut transformée en céto-alcool par chauffage dans un tube scellé à 150° pendant 10 heures avec une quantité moléculaire triple de formiate de potasse et un volume double d'alcool méthylique. Le produit ainsi obtenu fut distillé sous 100 mm.; outre une fraction minime 103-108°, la masse principale distillait à 108-111°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1252; CO^2, 0gr,2957; H^2O, 0gr,1234. — II. Subst., 0gr,1441; CO^2, 0gr,3396; H^2O, 0gr,1426. — Trouvé : C 0/0, 64,41 et 64,28; H 0/0 11,03 at 11,07. — Calculé pour $C^7H^{14}O^2$: C 0/0, 64,56; H 0/0, 10,84.

Poids spécifique $D^0_4 = 0,9523$; $D^{20}_4 = 0,9352$. Réfraction moléculaire R. M. = 36,01 ; calculée pour le céto-alcool : 36,029.

La substance est une liqueur jaunâtre, qui réduit la liqueur de Fehling à froid. Le même céto-alcool fut obtenu dans notre laboratoire par M. P. Achmarine (2), à partir de la bromo-cétone correspondante en passant par l'éther acétique, mais possédant des propriétés différentes : $Eb_{100} = 100\text{-}101,5$, $D^0_4 = 0,9483$ et $D^{20}_4 = 0,9301$. La semi-carbazone de ce céto-alcool fut obtenue en deux modifications, qui se transforment l'une dans l'autre, la modification fondant à 98-100° qu'on obtient en cristallisant dans les alcools méthylique ou éthylique, et la modification fondant à 135°, cristallisée dans le benzène.

Dans son journal de travail, M. Achmarine remarque, qu'outre la semicarbazone que je viens de décrire, on en obtient encore une autre en quantité minime, qui fond à 188°, difficilement soluble dans le benzène. La fraction $Eb_{100} = 103\text{-}108°$ du céto-alcool que nous avons obtenu, donne une semi-carbazone qui fond à 172-176°, cristallisée dans l'alcool éthylique. Nous avons réussi à la diviser en deux produits par lavage avec du benzène bouillant; un produit qui fond à 133-134°, soluble dans le benzène, et un autre, qui forme la masse principale, fondant à 188°, insoluble dans le benzène.

La fraction du céto-alcool distillant à 108-111° sous 100 mm. a donné exclusivement la semi-carbazone, fondant à 188°.

Analyse. — Subst., 0gr,1722; N, 33cc,9 à 22° sous 785 mm. — Trouvé : N 0/0, 22,68. — Calculé pour $C^8H^{17}N^3O^2$: N 0/0, 22,46.

Des propriétés de la semicarbazone obtenue, on peut tirer la con-

(2) *Journ. f. pr. Chem.*, 1913, t. 88, p. 678.

clusion que ie céto-alcool que nous avons préparé, distillant à 108-111° sous 100 mm. et donnant la semi-carbazone qui fond à 188°, est isomère du céto-alcool préparé par M. Achmarine à partir de l'α-bromo-éthyl-butyl-tert.-cétone en passant par l'éther acétique. Dans les conditions de la préparation en partant de la chlorocétone, la masse principale du méthyl-triméthyl-acétyl-carbinol se transforme en butyl-tert.-acétyl-carbinol :

$$(CH^3)^3C\text{-}CO\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3 \rightarrow (CH^3)^3C\text{-}CH(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Dans les produits de la réaction du formiate de potasse sur la chlorocétone, outre le céto-alcool, une substance cristalline fut obtenue. Recristallisée dans la ligroïne elle donne des aiguilles soyeuses, fondant à 54°. L'analyse nous montre que c'est un glycol, correspondant au céto-alcool (2-méthyl-4,2-3-pentandiol-) :

Analyse. — I. Subst., 0gr,1267; CO², 0gr,2935; H²O, 0gr,1383. — II. Subst., 0gr,1130; CO², 0gr,2618; H²O, 0gr,1237. — Trouvé : C 0/0, 63,18 et 63,20; H 0/0, 12,21 et 12,25. — Calculé pour $C^7H^{16}O^2$: C 0/0, 63,57; H 0/0, 12,20.

La formation du glycol est due à l'action réductrice du formiate de potasse :

```
CH³ CH³ CH³          CH³ CH³ CH³          CH³ CH³ CH³
   \  |  /              \  |  /              \  |  /
      C                    C                    C
      |                    |                    |
      CO        ->        CHOH       <-        CHOH
      |                    |                    |
      CHOH                 CHOH                 CO
      |                    |                    |
      CH³                  CH³                  CH³
```

Pour déterminer la structure du céto-alcool transposé, il fut transformé en glycol par l'action du méthylbromure de magnésium. Recristallisé plusieurs fois dans la ligroïne, le glycol fut obtenu sous forme de grands cristaux prismatiques bien formés, fondant à 64°,5-65°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2038; CO², 0gr,4406; H²O, 0gr,1835. — II. Subst., 0gr,1585; CO², 0gr,3809; H²O, 0gr,1760. — Trouvé : C 0/0, 65,48 et 65,54; H 0/0, 12,46 et 12,48. — Calculé pour $C^8H^{18}O^2$: C 0/0, 65,69; H 0/0, 12,41.

Le glycol fut oxydé par une solution de permanganate à 1 0/0; des produits de l'oxydation fut éliminé l'oxocténol, fondant à 52°, possédant toutes les propriétés qui caractérisent cette substance.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1525; CO², 0gr,3724; H²O, 0gr,1524. — II. Subst., 0gr,1443; CO² 0gr,3537; H²O, 0gr, 1434. — Trouvé : C 0/0, 66,60 et 66,85; H 0/0, 11,18 et 11,12. — Calculé pour $C^8H^{16}O^2$: C 0/0, 66,61; H 0/0, 11,19.

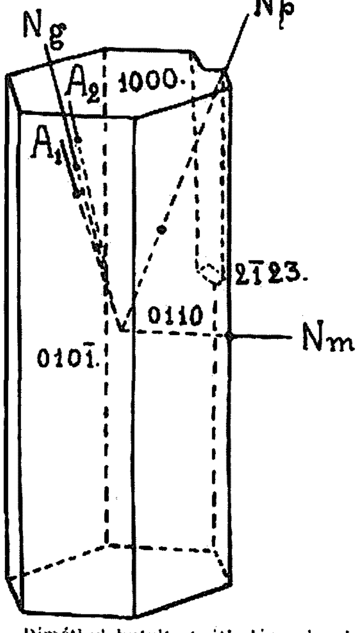
Le même glycol, possédant les mêmes propriétés, fut obtenu auparavant par M. N. Priléjaeff (3) par la réduction de l'oxocténol.

La formation de l'oxocténol pendant l'oxydation du glycol définit la structure du glycol, ainsi que la structure du céto-alcool originel :

(3) M. N. Priléjaeff, *Journ. soc. chim. phys. Russe*, 1904, t. 36, p. 874.

$(CH^3)^3C-CHOH-CO-CH^3 \rightarrow (CH^3)^3C-CHOH-COH(CH^3)^2 \rightarrow (CH^3)^3C-C(OH){>}O{<}C(CH^3)^2$

M. W. W. Dolivo-Dobrovolsky eut l'obligeance de faire l'analyse cristallographique du glycol et nous a communiqué lès résultats suivants.



Diméthyl-butyltert.-éthylène-glycol
A_1 et A_2 : sorties des axes optiques.

Cristaux du diméthyl-butyl-tert-éthylène glycol. — L'étude cristallographique de ces cristaux a montré l'existence de deux modifications. Les petits cristaux isotropes d'une modification se décomposent par l'air. Leur quantité est petite. leur grandeur ne dépasse pas un millimètre, ils ont la forme de tablettes quadratiques. Il n'est pas possible de faire leurs mesures goniométriques.

La seconde modification forme la partie principale de la substance, elle est représentée par des cristaux prismatiques, 15 cristaux ont été mesurés. Ils appartiennent à la syngonie monoclinique, à la symétrie rhomboprismatique. Ils sont formés par la combinaison du prisme avec deux pinacoïdes. Une fois on a réussi à observer encore trois faces obliques très réduites, leur position n'a pas pu être exactement fixée.

Un clivage parfait par le prisme fut observé.

Les mesures ont donné les résultats suivants :

Symbole des faces	Coordonnées mesurées						Coordonnées calculées	
	Minimum		Maximum		Moyen			
	φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ
010̄1	90°	90°	90°	90°	90°	90°	»	»
0110	22,31	90	24,46	90	23,36	90	»	»
1000	90	6,00	90	10,12	90	7,00	»	»
2̄123	»	»	»	»	— 35,35	39,22	— 34°41	»
1011	»	»	»	»	— 14,06	32,30	— 14,18	34°51
1022	»	»	»	»	— 20,45	53,24	— 19,05	54,59

Symboles du complexe :

$$Se = \begin{matrix} 6^\circ - 7^\circ 0' \\ 36^\circ 22' \\ 6^\circ 24' \end{matrix}$$

Eléments du cristal :

$$A_o : I : C_o = 2,306 : I : 0,675 ; \beta = 97^\circ 00$$

Les cristaux sont à deux axes optiques, l'angle entre les axes optiques est très petit. Le coefficient de réfraction 1,5.

Réfraction double Ng — Nm = 0,005.

Orientation de l'ellipsoïde optique :

	φ	ρ
N_g	90°	32 1/2°
N_m	0	90°
N_p	— 90	57 1/2°

On a fait réagir le céto-alcool sur le phényl-bromure de magnésium. Des produits de la réaction deux glycols furent extraits, un, qui représentait le produit primitif, fondant à 82°,5, l'autre représentant une faible fraction du produit, fondait à 94°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2837 fondant à 82°,5; CO^2 0gr,6941; H^2O, 0gr,2173. II. Subst., 0gr,2027; CO^2, 0gr,5549; H^2O, 0gr,1744. — Trouvé : C 0/0, 74,62 et 74,77 ; H 0/0, 9,58 et 9,64. — Calculé pour $C^{13}H^{20}O^2$: C 0/0, 74,94 ; H 0/0, 9,68.

La structure de ce glycol est claire, d'après ce que nous venons de dire précédemment :

$$(CH^3)^3C\text{-}CH(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3 \rightarrow (CH^3)^3\text{-}C\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\langle\begin{matrix}CH^3 \\ C^6H^5\end{matrix}$$

Le glycol fondant à 94° s'est formé aux dépens de l'isomère non transposé qui se trouvait dans le céto-alcool originel :

$$(CH^3)^3\text{-}C\text{-}CO\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3 \rightarrow (CH^3)^3C\text{-}\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}}(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3$$

Un essai a été fait en vue d'obtenir le céto-alcool normal à partir de la chloro-cétone en passant par l'éther acétique avec saponification subséquente au moyen de carbonate de potasse, mais dans ce cas aussi, dans le produit qui fut obtenu, prévalait le céto-alcool transposé. Le céto-alcool, préparé d'après la méthode de M. Achmarine, à partir de la bromo-cétone, était aussi hétérogène. La transposition va jusqu'au bout quand on chauffe la solution alcoolique du céto-alcool, obtenu par une méthode ou une autre, dans un tube scellé avec quelques gouttes d'acide sulfurique 5-6 heures à 120°. Par exemple le céto-alcool, distillant à 102-103° sous 100 mm., est revenu après un tel chauffage distillant à 108-110° et a donné une semi-carbazone homogène fondant à 188°.

N° 54. — Transformation du diméthyl-isobutyrylcarbinol en méthyl-isopropyl-acétyl-carbinol; par Mlle A. I. OUMNOFF.

Dans un des mémoires précédents (1), j'avais décrit un céto-alcool, préparé à partir de la chlorisobutyrone par un chauffage prolongé avec une solution aqueuse de carbonate de potasse au bain-marie, et préparé d'une autre manière par l'oxydation du diméthyl-isopropyl-éthylène-glycol. Dans les deux cas le céto-alcool obtenu distillait à 164° sous la pression ordinaire et donnait une semicarbazone fondant à 195-196°. On obtient un résultat différent quand on prend pour produit de départ, au lieu de la chlorisobutyrone, la bromisobutyrone, obtenue par l'action du brome ou du pentabromure de phosphore sur l'isobutyrone (2).

La bromocétone fut chauffée avec une solution de carbonate de potassium à 20 0/0 au bain-marie sous une agitation continuelle jusqu'à disparition de la réaction sur le brome. Les produits de la réaction furent chassés de la solution de carbonate de potassium et épuisés à l'éther. Après l'évaporation de l'éther le résidu fut distillé sous la pression ordinaire, le produit obtenu distillait à 161-162°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1494 ; CO^2, 0gr,3545; H^2O, 0gr,1448. — II. Subst., 0gr,1196; CO^2, 0gr,2831; H^2O, 0gr,1169. — Trouvé : C 0/0, 64,71 et 64,55; H 0/0, 10,85 et 10,94. — Calculé pour $C^8H^{16}O^2$: C 0/0, 64,62; H 0/0, 10,77.

Poids spécifique $D_0^0 = 0,9301$ $D_0^{20} = 0,9132$. La semicarbazone deux fois recristallisée dans l'alcool fondait à 178-179°.

Analyse. — Subst., 0gr,0986; N, 20 cc. à 23° sous 756 mm. — Trouvé : N 0/0, 22,62. — Calculé pour $C^9H^{19}O^2N^3$: N 0/0, 22,44.

De ces données on avait pu tirer la conclusion que nous avons eu deux céto-alcools différents selon les produits de départ. La chloro et la bromo-isobutyrone contiennent tous les deux l'halogène en position α par rapport au groupe carbonyle ; pour expliquer que deux céto-alcools différents peuvent en être dérivés, il faut supposer que dans un cas la marche de la réaction de la formation du céto-alcool est normale et que sa structure correspond à la structure du produit de départ, alors que dans l'autre cas la réaction est suivie d'une transposition moléculaire du céto-alcool formé.

Il était ainsi nécessaire de déterminer la structure des deux céto-alcools obtenus. Les deux céto-alcools furent transformés en glycols par l'action du phényl-bromure de magnésium et les glycols furent ensuite oxydés.

Le céto-alcool, préparé à partir de la bromocétone, a donné un glycol cristallisé; recristallisé dans la ligroïne il formait des prismes brillants, fondant à 75-76°.

Analyse. — Subst., 0gr,0993; CO^2, 0gr,2736; H^2O, 0gr,0660. — Trouvé : C 0/0, 75,14; H 0/0, 9,69. — Calculé pour $C^{14}H^{22}O^2$: C 0/0, 74,06; H 0/0, 9,69.

(1) *Journ. f. pr. Chem.*, 1913, t. 88, p. 646.
(2) *Journ. f. pr. Chem.*, 1913, t. 88, p. 679.

Le poids moléculaire fut déterminé au moyen de la méthode cryoscopique dans une solution benzénique.

Poids de la substance, 0gr.2032; poids du solvant 15gr,0326; la dépression 0,328°. — Poids moléculaire trouvé 206. —Calculé pour $C^{12}H^{20}O^2$, 208.

Le glycol fut oxydé au moyen de l'anhydride chromique et du bisulfate de potasse. Pour oxyder 6 gr. de glycol nous avons pris 2 gr. d'anhydride chromique, 8 gr. de bisulfate de potasse et 20 gr. d'eau. La réaction se fit d'abord à la température ordinaire, à la fin il fallut chauffer jusqu'à 60° au bain-marie. Les cétones obtenues furent distillées à la vapeur d'eau, les premières gouttes du distillat ont donné aussitôt un dépôt cristallin avec une solution semicarbazique. Après être deux fois recristallisé dans l'alcool les cristaux fondaient à 187° et représentaient ainsi la semicarbazone de l'acétone.

L'autre partie du distillat aqueux fut saturée par le carbonate de potassium et épuisé à l'éther. Après l'évaporation de l'éther le résidu fut distillé d'abord dans le vide, ensuite sous pression ordinaire, presque toute sa masse distillait à 221-221°,5 sous 761 mm. et se prenait toute dans un mélange réfrigérant.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1103; CO^2, 0gr,3267; H^2O, 0gr,0811. — II. Subst., 0gr,1310; CO^2, 0gr,3897; H^2O. 0gr,0957. — Trouvé : C 0/0, 80,78 et 81,13; H 0/0, 8,22 et 8.17. — Calculé pour $C^{10}H^{12}O$: C 0/0, 81,03; H 0/0. 8,17.

La semicarbazone obtenue fut cristallisée dans l'alcool et fondait à 167-167°,5.

Analyse. — Subst., 0gr.0224 ; N, 4cc,2 à 23° sous 746mm,2. Trouvé : N 0/0, 20,63. — Calculé pour $C^{11}H^{15}ON^3$: N 0/0, 20,49.

Par sa température d'ébullition, par le point de fusion de la semicarbazone la cétone correspond à la phénylisopropylcétone (3). L'oxydation du glycol a donné ainsi l'acétone et la phénylisopropylcétone, c'est pourquoi la structure du céto-alcool originel, celle du glycol et son oxydation peuvent être représentées par la série de formules suivantes :

$$(CH^3)_2CH-CO-COH(CH^3)_2 \rightarrow (CH^3)_2CH-C(C^6H^5)OH-COH(CH^3)_2 \rightarrow (CH^3)_2CH-C(C^6H^5)OH \;/\; CO(CH^3)_2$$

Le céto-alcool fut obtenu par l'action du carbonate du potassium sur la bromoisobutyrone, il représente ainsi un dérivé de l'isobutyrone, c'est l'α-oxyisobutyrone.

Il nous restait encore à déterminer ce que représente le céto-alcool obtenu par l'oxydation du diméthylisopropyléthylène et par l'action de la solution aqueuse de carbonate de potassium sur la

(3) *Journ. f. pr. Chem.*, 1913, t. 88, p. 691.

chlorisobutyrone, céto-alcool qui donne une semicarbazone fondant à 195°.

Pour le déterminer, ce céto-alcool fut préparé, non pas à partir de la chlorisobutyrone, mais par transposition moléculaire du céto-alcool précédent en le chauffant avec de l'acide sulfurique. 7gr,5 du céto-alcool préparé à partir de la bromoisobutyrone furent chauffés dans un tube scellé avec 20 gr. d'alcool et 3 gouttes d'acide sulfurique concentré pendant 8 heures à 120°. Le céto-alcool formé dans cette réaction et dont on a obtenu 4gr,5, distillait à 161-162°,5 sous 762 mm. La semicarbazone qui en fut préparée, après être cristallisée deux fois dans l'alcool, fondait à 194-195°,5, son mélangé avec la semicarbazone du céto-alcool préparé à partir de la chlorisobutyrone fondait à 194-195°. Il en résulte que le céto-alcool, obtenu par la transposition moléculaire sous l'influence de l'acide sulfurique et ceux qui furent préparés par l'oxydation du diméthylisopropyléthylène et à partir de chlorisobutyrone, ont tous les trois la même structure. Cette structure fut déterminée ici par la préparation d'un glycol contenant le groupe phényl et par son oxydation subséquente. Le glycol obtenu est un liquide épais, distillant à 153-155° sous 14 mm.

Analyse. — Subst., 0gr.0904 ; CO^2, 0gr,2510 ; H^2O, 0gr,0792. — Trouvé : C 0/0, 75,72; H 0/0, 9,78. — Calculé pour $C^{13}H^{20}O^2$: C 0/0, 74,96; H 0/0, 9,65.

L'excès de carbone montre la présence d'un peu de diphényle.

Pour l'oxydation nous avons pris 1gr,5 de glycol, 0gr,5 d'anhydride chromique, 1gr,8 de bisulfate de potasse et 6 gr. d'eau. L'oxydation a eu lieu d'abord à la température ordinaire, puis à la fin, en chauffant au bain-marie. Les premières gouttes du distillat aqueux des cétones furent rassemblées directement dans une solution de semicarbazide. Le dépôt cristallin fut cristallisé dans l'alcool et fondait à 196°. Le distillat aqueux fut ensuite saturé par le carbonate de potasse et extrait à l'éther. Après l'évaporation de l'éther, le résidu fut soumis à l'action de la solution de la semicarbazide. Le produit déposé fut cristallisé deux fois dans l'alcool et fondait à 199-200°.

Analyse. — Subst., 0gr,0489; N, 10cc,4 à 19° sous 750 mm. — Trouvé : N 0/0, 24,01. — Calculé pour $C^9H^{11}ON^3$: N 0/0, 24,29.

D'après le point de fusion et l'analyse de la semicarbazone la cétone obtenue est l'acétophénone, c'est pourquoi la stucture du céto-alcool originel, celle du glycol et la marche de l'oxydation peuvent être représentées par les formules suivantes :

$(CH^3)_2CH-C(OH)(CH^3)-CO-CH^3 \rightarrow (CH^3)_2CH-C(OH)(CH^3)-C(OH)(CH^3)-C^6H^5 \rightarrow (CH^3)_2CH-CO-CH^3 \;/\; C^6H^5-CO-CH^3 \rightarrow (CH^3)_2CO \;/\; CH^3-COOH$

La méthylisopropylcétone n'a pas été obtenue, parce qu'elle s'est oxydée, probablement jusqu'à l'acide acétique.

Tous ces faits donnent le droit de tirer la conclusion que le céto-alcool, correspondant à l'isobutyrone, l'α-oxyisobutyrone ou le diméthylisobutyrylcarbinol, qui se forme à partir de la chloro et de la bromo-isobutyrone par une action prolongée de la solution aqueuse de carbonate de potassium, étant chauffé avec de l'acide sulfurique en solution alcoolique se transforme en méthylisopropylacétyl-carbinol. Cette transposition moléculaire se produit probablement en passant par nn oxyde-alcool, analogue à l'oxocténol, qui se transforme ultérieurement en cétone :

```
CH3  CH3             CH3  CH3              CH3  CH3
  \  /                 \  /                  \  /
   CH                   CH                    CH
   |                    |                     |
   CO     ->     ┌─> C-OH          ->    CH3-COH
   |             │    |>O                     |
   COH           │    C                       CO
  /  \           │   /  \                     |
CH3  CH3         └─CH3  CH3                   CH3
```

Reste incompréhensible le fait de la différence des poids spécifiques et des températures de distillation des céto-alcools obtenus :

Céto-alcool de la chloro-cétone	$D_0^0 = 0,9408$;	$D_0^{20} = 0,9239$;	Eb. = 164°
Céto-alcool de la bromo-cétone	0,9301 ;	0,9132 ;	161-162°
Céto-alcool transposé....	0,9205 ;	0,9015 ;	161-162°
Céto-alcool du diméthyl-iso-propyléthylène.....	»	»	164°

Pour expliquer la différence qu'on remarque entre les poids spécifiques et les températures de distillation du céto-alcool obtenu à partir de la chlorocétone et du céto-alcool transposé, qui donnent tous les deux la même semicarbazone à point de fusion 195°, il faut admettre que tous les céto-alcools obtenus ne sont pas homogènes et contiennent tous des quantités différentes de l'oxyde-alcool, qui ne réagit pas avec la semicarbazide ; cette conclusion reçoit une confirmation du fait que, dans tous les cas de préparation des semicarbazones, les rendements ne dépassaient pas 70 0/0 de la théorie.

N° 55. — Transformation de l'oxocténol en méthyl-butyl-tert.-acétylcarbinol ; par Mlle A. I. OUMNOFF.

Par analogie avec l'oxy-isobutyrone, pour l'oxocténol de Boutléroff, on aurait pu attendre une transposition moléculaire suivant le schéma :

```
          OH   O                                OH
          |   / \                               |
(CH3)3C-C ───────── C(CH3)2   ->   (CH3)3C-C-CO-CH3
                                                |
                                                CH3
```

L'oxocténol fut préparé d'après la méthode de M. Brilliant (1), par l'action de la solution de carbonate de potasse à 10 0/0 sur l'α-bromopentaméthylacétone. 6gr,6 de l'oxocténol, distillant à 178-178°,5 et fondant à 49°,5° ont été dissous en 50 gr. d'alcool, on y a ajouté 2 gouttes d'acide sulfurique concentré, le tout fut placé dans un tube scellé et chauffé 8 heures à 120°, après quoi la solution alcoolique fut versée dans l'eau, la solution aqueuse saturée par le carbonate de potasse et épuisée à l'éther. L'éther et l'alcool furent chassés au bain-marie, le résidu, après avoir été distillé deux fois a donné 2gr,3 de fraction liquide, distillant à 176-178° sous 746 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1030; CO^2, 0gr,2511; H^2O, 0gr,1028. — II Subst., 0gr,0942; CO^2, 0gr,2300; H^2O, 0gr,0949. — Trouvé : C 0/0, 66,49 et 66,59: H 0/0, 11,17 et 11,25. — Calculé pour $C^8H^{16}O^2$: C 0/0, 66,62; H 0/0, 11,17.

Poids spécifique $D_0^0 = 0,9505$; $D_0^{20} = 0,9362$. Réfraction moléculaire R. M. = 40,20; calculée pour l'oxocténol : 40,02; pour le céto-alcool : 40,62. La semicarbazone deux fois cristallisée dans l'alcool se présente sous forme d'écailles argentées, fondant à 190-190°,5.

Analyse. — Subst., 0gr,0887; N, 16cc,7 à 21° sous 758 mm. — Trouvé : N 0/0, 21,14. — Calculé pour $C^9H^{19}N^3O^2$: N 0/0, 20,88.

Pour déterminer la structure du céto-alcool il fut oxydé. On a pris 2gr,7 de céto-alcool, 1gr,2 d'anhydride chromique, 4gr,9 de sulfate de potasse acide et 12 gr. d'eau.

L'oxydation eut lieu d'abord à froid, puis à la fin au bain-marie bouillant. Les produits neutres et acides furent distillés à vapeur d'eau. Le distillat fut neutralisé par le carbonate de potasse et le produit neutre en fut chassé. La première partie du distillat a aussitôt donné avec la solution de la semicarbazide un dépôt cristallin de semicarbazone, soluble dans l'eau chaude et l'alcool froid. Après être deux fois cristallisée dans l'eau chaude la semicarbazone s'est présentée sous forme d'aiguilles fines, fondant à 156-157°, comme la semicarbazone de la pinacoline.

Analyse. — Subst., 0gr,0856; N, 8cc,15 à 13,5 sous 760 mm. — Trouvé : N 0/0, 26,89. — Calculé pour $C^7H^{15}N^3O$: N 0/0, 26,75.

Les produits acides de l'oxydation furent chassés de la solution de carbonate de potasse après son acidification avec l'acide sulfurique. Le distillat acide fut saturé par le carbonate d'argent fraîchement préparé en chauffant au bain-marie. Les sels d'argent des acides furent filtrés et séparés par cristallisation fractionnée. Les fractions subséquentes, séchées dans l'exsiccateur ont donné les quantités suivantes d'argent :

I.	Sel... 0gr,1025 ;	Ag... 0gr,0537.	Trouvé,	Ag...	52.39 0/0
II.	—... 0,1260 ;	—... 0,0727.	— ,	—...	57.70 —
III.	—... 0,0357 ;	—... 0,0219.	— ,	—...	61.34 —
IV.	—... 0,0627 ;	—... 0,0391.	— ,	—...	62.36 —
V.	—... 0,1187 ;	—... 0,0755.	— ,	—...	63.61 —

Calculé pour le sel d'argent de l'acide triméthyl-acétique,

(1) *Journ. f. pr. Chem.*, 1913, t. 88, p. 685.

$C^5H^9AgO^2$, 51,66 0/0, pour le sel d'argent de l'acide acétique $C^2H^3AgO^2$, 64,6 0/0.

La formation de la pinacoline, comme produit d'oxydation du céto-alcool, détermine la structure de celui-ci comme celle du méthyl-butyl-tertiaire-acétyl-carbinol :

```
CH3 CH3 CH3            CH3 CH3 CH3
  \  |  /                \  |  /
     C                      C
     |                      |
 CH3-COH        ->      CH3-CO
     |                 ------------
     CO                    COOH
     |                      |
     CH3                    CH3
```

La pinacoline en s'oxydant plus loin donne l'acide triméthylacétique que nous avons trouvé.

N° 56. — Transformation du méthylbenzoylcarbinol en phénylacétylcarbinol sous l'action de l'acide sulfurique et dans les conditions de la fermentation alcoolique; par Mlle E. M. KOTCHERGINE.

Comme produit de départ pour la préparation du méthylbenzoylcarbinol, nous avons employé l'éthylphénylcétone, bouillant à 213-215°. Une bromocétone en fut obtenue par l'action directe du brome, d'abord en chauffant, ensuite à la température ordinaire. Cette bromocétone distillant à 134-135° sous 18 mm. $D_0^0 = 1,454$.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2039; AgBr, 0gr,1797; Br, 0gr,00764. — II. Subst., 0gr,0871; AgBr, 0gr,0766; Br, 0gr,0326. — Trouvé : Br 0/0, 37,48 et 37,43. — Calculé pour C^9H^9BrO : N 0/0, 37,56.

La bromocétone est un liquide de faible odeur, mais sa vapeur produit déjà à la température ordinaire un fort larmoiement. Elle réduit la liqueur de Fehling à froid. Sa transformation en céto-alcool se produit soit par chauffage au bain-marie avec de l'eau et du carbonate de baryum fraîchement préparé, suivie d'une agitation énergique, soit, d'après la méthode de M. Auwers (1), en passant par l'éther acétique. Cette dernière méthode a donné de bien meilleurs résultats.

On avait pris pour la réaction : 83 gr. de bromocétone, 76gr,5 d'acétate de potasse (2 molécules-gramme) et 306 gr. d'alcool. Ce mélange fut chauffé au baiu-marie bouillant. La réaction terminée, on filtrait la liqueur du dépôt de KBr, l'alcool fut chassé au bain-marie. Le sel déposé fut dissous dans 250 cc. d'eau, une solution fraîche de baryte y fut ajoutée et le tout fut chauffé au bain-marie pendant 5 heures, après quoi la solution fut saturée par du sel commun et extrait à l'éther. Après l'évaporation de l'éther le résidu fut soumis à uue distillation fractionnée dans ie vide. On a obtenu

(1) Auwers, *D. ch. G.*, 1907, t. 50, p. 1177.

ainsi 40 gr. de céto-alcool, distillant à 125-126° sous 13 mm., 69 0/0 de la théorie. Une antre fois le rendement a été 81 0/0.

Le céto-alcool agité avec une solution de semicarbazide, donna lieu à un dépôt volumineux, qui fut lavé avec de l'eau et recristallisé dans l'alcool absolu. Séché au thermostat à 100-110° il fondait comme chez M. Auwers à 188-189°.

Analyse — I. Subst., 0gr,1380; N, 24cc,4 à 16° sous 760 mm. — II. Subst., 0gr,0785; N, 13cc,8 à 17°,2 sous 762mm,2. — Trouvé : N 0/0, 20,51 et 20,35. — Calculé pour $C^{10}H^{13}N^3O^2$: N 0/0, 20,30.

Pour la réaction de transposition moléculaire 10 gr. de céto-alcool furent chauffés avec 40 cc. d'alcool et 3 gouttes d'acide sulfurique concentré dans un tube scellé à 120-125° pendant 8 heures. Quand le tube fut ouvert, son contenu fut neutralisé par le carbonate de baryum sec; après l'évaporation de l'alcool le résidu fut distillé sous 16 mm. La fraction principale distillait à 115-119°; la semicarbazone qui en fut préparée fut cristallisée dans le toluène et fondait à 194°, c'est-à-dire comme la semicarbazone du phénylacétylcarbinol de MM. Wrenn et Tiffeneau.

Analyse. — Subst., 0gr,057; N, 10cc,4 à 19° sous 766mm,5. — Trouvé : N 0/0, 20,42. — Calculé pour $C^{10}H^{13}N^3O^2$: N 0/0, 20,30.

Les faits obtenus donnent le droit de conclure, que le méthylbenzoylcarbinol se transforme en phénylacétylcarbinol sous l'action de l'acide sulfurique :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3 \rightarrow C^6H^5\text{-}CH(OH)\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Cette transposition moléculaire présente un intérêt spécial, si l'on considère la synthèse du phénylacétylcarbinol que M. Neuberg (2) a réalisée dans les conditions de la fermentation alcoolique en ajoutant de l'aldéhyde benzoïque à la liqueur en fermentation. D'après notre façon de voir, M. Neuberg a pu obtenir le phénylacétylcarbinol seulement comme un produit de transposition moléculaire du méthylbenzoylcarbinol qui devait s'être formé d'abord, c'est pourquoi il était nécessaire et fort intéressant de faire un essai de transposition moléculaire, dans les conditions de la fermentation alcoolique, du méthylbenzoylcarbinol préparé d'avance. Nous avons pris 16 litres d'eau, 650 gr. de sucre raffiné et 2 litres de levure de bière basse semi-liquide. Quand la fermentation fut bien en train, 73 gr. de méthylbenzoylcarbinol furent introduits par gouttes dans le liquide agité soigneusement. Pendant 8 heures la fermentation se continua dans le liquide continuellement agité, après quoi on a laissé deux jours en repos jusqu'à la fin de la fermentation. La liqueur fut séparée de la levure, saturée par le sel commun et épuisée à l'éther. Quand l'éther fut chassé, le résidu fut séché longtemps sur du sulfate de soude fondu, après quoi il fut distillé sous 22 mm. Après 7 distillations on a obtenu les fractions suivantes :

I. 50-70° : 3 gr.; II. 131-137° : 3 gr.; III. 138-141° : 6 gr.;
IV. 141-151° : 1 gr.; V. 151-162° : 6 gr.; VI. 162-163° : 13 gr.

(2) *Biochem Zeitschr.*, 1921, t. 115, p. 282.

La fraction III, correspondant, par sa température d'ébullition, au phénylacétylcarbinol de M. Wrenn, a donné une semicarbazone, qui, après être cristallisée dans l'alcool, fondait à 195°. La semicarbazone du phénylacétylcarbinol, obtenue synthétiquement par MM. Neuberg et Hirsch fondait à 194°.

Analyse. — Subst., 0gr,0727; N, 13cc,0 à 19°,6, sous 760mm,6. — Trouvé : N 0/0, 20,42. — Calculé pour $C^{10}H^{13}N^3O^2$: N 0/0, 20,30.

Les faits observés donnent le droit de tirer la conclusion que le méthylbenzoylcarbinol, dans les conditions de la fermentation alcoolique, ainsi que sous l'action de l'acide sulfurique, se transforme en phénylacétylcarbinol. Ce fait avait déjà été publié lorsque MM. Neuberg et Komarewsky (3), en étudiant l'action réductrice de la levure sur le méthylbenzoylcarbinol dans les conditions de la fermentation alcoolique ont constaté la formation du méthylphényléthylèneglycol symétrique, bouillant à 118° sous 1 mm., et possédant une rotation gauche. La fraction VI que nous avons obtenue, bouillant à 162-163° sous 22 mm., correspond à ce même glycol, mais pas tout à fait pure. Notre glycol, ainsi que le cétoalcool ne possèdent pas de pouvoir rotatoire, probablement grâce à la racémisation qui a lieu pendant les distillations prolongées à une température aussi haute.

N° 57. — Transformation de l'éthylbutyryl-carbinol en propylacétylcarbinol; par Mme E. VÉNUS-DANILOFF.

L'éthylbutyrylcarbinol fut préparé à partir de la dipropylcétone, en passant par la bromocétone correspondante. La cétone distillant à 143-144°, fut dissoute dans un volume égal d'éther sec, une quantité moléculaire de brome y fut ajoutée lentement par gouttes, la solution fut secouée continuellement. La bromocétone fut lavée avec de l'eau, séchée sur du chlorure de calcium et distillée dans le vide. Outre la bromo-cétone on obtenait ordinairement la dibromo-cétone et une partie de la cétone était récupérée. 784 gr. de dipropylcétone furent soumis en huit portions à l'action du brome, on obtint 665 gr. de monobromocétone, c'est-à-dire environ 54 0/0 de la théorie, 127 gr. de la cétone ont été récupérés et on a obtenu en outre 403 gr. de la dibromocétone. En employant au lieu du brome le pentabromure de phosphore, on obtenait des résultats bien plus médiocres, les rendements ne dépassaient pas 30 0/0 de la théorie. La monobromocétone est un liquide d'une couleur jaune clair, qui produit une action irritante sur les membranes muqueuses; elle bout à 82-83° sous 17 mm.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1182 ; CO^2, 0gr,1881 ; H^2O, 0gr,0722.— II. Subst., 0gr,0818; CO^2, 0gr,1300; H^2O, 0gr,0508. — III. Subst., 0gr,4896; AgBr, 0gr,4740. — IV. Subst., 0gr,4906; AgBr, 0gr,4901. — Trouvé : C 0/0, 43,40 et 43,34; H 0/0, 6,77 et 6,90; Br 0/0, 41,20 et 41,15. — Calculé pour $C^7H^{13}BrO$: C 0/0, 43,53; H 0/0 6,74; Br 0/0, 41,45.

(3) *Biochem. Zeitschr.*, t. 182, p. 285.

$D_0^0 = 1,2717$; $D_4^{20} = 0,2433$.

La dibromocétone distillait à 100-101° sous 17 mm.

Analyse. — I. Subst., 0gr,2266 ; CO^2, 0gr,2570 ; H^2O, 0gr,0918. — II. Subst., 0gr,3225 ; CO^2, 0gr,3618 ; H^2O, 0gr,1326. — III. Subst., 0gr,3300 ; AgBr, 0gr,4531. — IV. Subst., 0gr,2485 ; AgBr, 0gr,3423. — Trouvé : C 0/0, 30,92 et 30,60 ; H 0/0, 4,50 et 4,57 ; Br 0/0 58,42 et 58,43. — Calculé pour $C^7H^{12}Br^2O$: C 0/0, 30,89 ; H 0/0, 4,41 ; Br 0/0, 58,82.

$D_0^0 = 1,5572$; $D_4^{20} = 0,5234$.

Pour transformer la monobromocétone en céto-alcool on la chauffait au bain-marie avec une solution aqueuse de carbonate de potasse, ou avec de l'eau et du carbonate de calcium ou bien de baryum fraîchement préparé. On a obtenu les meilleurs résultats en employant le carbonate de baryum. L'essai de préparation du céto-alcool en passant par l'éthér acétique n'a pas du tout réussi. parce qu'on n'a pas pu préparer un éther pur. De 590 gr. de la monobromocétone en 7 portions, 170 gr. de céto-alcool pur furent préparés, rendement 43 0/0 de la théorie. Le céto-alcool est un liquide d'une couleur jaune verdâtre, à l'odeur assez agréable, qui bout à 75-76° sous 18 mm. et à 181-182° sous pression ordinaire.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1671 ; CO^2, 0gr,3958 ; H^2O, 0gr,1646. — II. Subst., 0gr,1574 ; CO^2, 0gr,3727 ; H^2O, 0gr,1511. — Trouvé : C 0/0, 64,60 et 64,68 ; H 0/0, 10,94 et 10,67. — Calculé pour $C^7H^{14}O^2$: C 0/0, 64,62 ; H 0/0, 10,77.

$D_0^0 = 0,9488$; $D_4^{18} = 0,9326$; $D_4^{20} = 0,9309$.

Réfraction moléculaire : calculée 36,06 ; trouvée 35,90 et 35,88. Les données analytiques correspondent à l'éthyl-butyryl-carbinol, qui s'est formé de l'α-bromodipropylcétone.

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \rightarrow$$
$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

Le céto-alcool n'était quand même pas tout à fait pur. Il a donné une semicarbazone qui, après être recristallisée dans l'alcool à 50 0/0 se présente sous forme de cristaux aiguillés, fondant à 117-118° ; outre ce corps, on a isolé environ 5 0/0 d'une poudre difficilement soluble dans l'alcool absolu, qui fondait à 253-255° en se décomposant.

Les cristaux à point de fusion 117-118°, d'après la teneur en azote, correspondent à la semicarbazone du céto-alcool.

Analyse. — Subst., 0gr,1295 ; N, 25cc,1 à 17°, sous 767 mm. — II. Subst., 0gr,1086 ; N, 21cc,01 à 17° sous 767 mm. — Trouvé : N 0/0, 22,58 et 22,53. — Calculé pour $C^8H^{17}O^2N^3$: N 0/0, 22,46.

La semicarbazone à point de fusion 253-255°, d'après la teneur en azote représente la di-semicarbazone de la propionylbutyryldicétone. La fraction inférieure, obtenue pendant la distillation fractionnée du céto-alcool, donne cette semicarbazone en quantité remarquable.

Analyse. — I. Subst., 0gr,784 ; N, 23cc,1 à 14° sous 768 mm. — II. Subst., 0gr,0921 ; N, 26cc,7 à 14°, sous 769 mm. — III. Subst., 0gr,1459 ; N, 43cc,0 à 15°, sous 786 mm. — Trouvé : N 0/0, 34,88 ; 34,34 et 34,54. — Calculé pour $C^9H^{18}O^2N^6$: N 0/0, 34,7.

Le céto-alcool fut réduit en éthylpropyléthylèneglycol symétrique. La réduction se fait avec difficulté. Par l'action de l'hydrogène en présence de noir de platine, par l'action de l'amalgame et par l'action du sodium en solution alcoolique on peut obtenir de petites quantités de substance bouillant à 104° sous 14 mm. et fondant à 99-100° après être cristallisée dans le mélange d'éther et d'éther de pétrole.

On a obtenu de meilleurs résultats en employant comme réducteurs le butyltertiaire-chlorure de magnésium et l'amyltertiaire-chlorure de magnésium qui sont utilisés dans notre laboratoire. Le glycol ainsi préparé fut obtenu en quantité considérable, il distillait à 117°5-118° sous 21 mm. et fondait à 98-99°, après être cristallisé dans le mélange d'éther et d'hexane. Cristallisé dans ce dernier solvant il se présentait sous formes d'aiguilles fines qui se rassemblaient en formant une sorte de feutre. 22 gr. de céto-alcool ont donné 8gr,7 de fraction inférieure liquide et 4gr,5 de substance cristalline; 20 0/0 de la théorie calculée pour le glycol.

Analyse. — Subst., 0gr,1019; CO^2, 0gr,2373; H^2O, 0gr,1131. — II. Subst., 0gr,1190; CO^2, 0gr,2760; H^2O, 0gr,1312. — Trouvé : C 0/0, 63,50 et 63,26; H 0/0, 12,12 et 12,33. — Calculé pour $C^7H^{16}O^2$: C 0/0, 63,26; H 0/0, 12,25.

Le poids moléculaire fut déterminé d'après la méthode cryoscopique.

I. Poids du benzène, 17gr,1700; poids de la subst., 0gr,0545; Δ 0°,11; M = 147.

II. Poids du benzène, 24gr,8700; poids de la subst., 0gr,1341; Δ 0°,175; M = 156. Calculé pour $C^7H^{16}O^2$: 132.

Les données analytiques correspondent au glycol suivant :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; CHOH \end{array} + H^2 = \begin{array}{l} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\; CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHOH \end{array}$$

Pour caractériser l'éthylbutyrylcarbinol il faut ajouter que ce céto-alcool est instable par chauffage. Pendant sa distillation, même dans le vide, il élimine toujours un peu d'eau et donne des quantités considérables de fractions inférieures et supérieures. Si l'on répète la distillation plusieurs fois, le rendement du céto-alcool devient de plus en plus petit. Après les distillations répétées des fractions inférieures une substance liquide fut obtenue d'une couleur verte, verte même en vapeur, distillant à 58-61° sous 25 mm. et à 146-148° sous pression ordinaire.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1158; CO^2, 0gr,2770; H^2O. 0gr,0990. — II. Subst., 0gr,1042; CO^2, 0gr,2491; H^2O, 0gr,0901. — Trouvé : C 0/0, 65,24 et 65,20; H 0/0, 9,50 et 9,61. — Calculé pour $C^7H^{12}O^2$: C 0/0, 65,62; H 0/0, 9,38.

Avec une solution de semicarbazide la substance donne un précipité qui, après être cristallisé dans l'alcool absolu, se présente sous forme d'une poudre blanche fine à point de fusion 253°; elle se décompose en fondant. Cette substance est identique à celle qui se forme en même temps que la semicarbazone du méthylbutyrylcarbinol.

Analyse. — Subst., 0gr,1001; N, 29cc,1 à 10° sous 760mm,5. — II. Subst., 0gr,0906; N, 26cc,4 à 10°, sous 760mm,5. — Trouvé : N 0/0, 34,69 et 34,75. — Calculé pour $C^8H^{17}O^2N^3$: N 0/0, 34,71.

La fraction supérieure, obtenue pendant la distillation du céto-alcool, n'a pas pu être distillée même dans le vide. La température de distillation était trop élargie, et il restait en outre un résidu qui ne distillait pas du tout.

Ces substances représentent évidemment des produits de la condensation du céto-alcool, qui se forment avec une élimination d'eau visible, nous avons essayé de les hydrater afin d'en obtenir de nouveau le céto-alcool. Ces substances furent chauffées et agitées continuellement avec de l'acide sulfurique à 2 0/0 pendant 28 heures au bain-marie. La substance obtenue à donné à la distillation deux produits : I bouillant à 83-85° sous 26 mm., d'une couleur jaune verdâtre, et II bouillant à 151-151°,5 sous 20 mm., incolore.

La fraction supérieure est prépondérante. La fraction inférieure réagit avec la solution de semicarbazide et donne une semicarbazone à point de fusion 121-122°; cristallisée dans l'alcool à 50 0/0, elle se présente sous forme de petits cristaux prismatiques.

Analyse. — I Subst., 0gr,1231; CO^2, 0gr,2911; H^2O, 0gr,1220. — II. Subst., 0gr,1115; CO^2, 0gr,2641; H^2O, 0gr,1104. — Trouvé : C 0/0, 64,50 et 64,60; H 0/0, 11,01 et 11,00. — Calculé pour $C^7H^{14}O^2$: C 0/0, 64,62; H 0/0, 10,77.
Analyse. — I. Subst., 0gr,1102; N, 21 cc. à 14°, sous 768 mm. — II. Subst., 0gr,1015; N, 19cc,3 à 14°, sous 768 mm. — Trouvé : N 0/0, 22,54 et 22,49. — Calculé pour $C^8H^{17}O^2N^3$: N 0/0, 22,46.

De ces données de l'analyse de la fraction inférieure et de sa semicarbazone on voit que nous avons affaire au céto-alcool, mais l'étude subséquente de la transposition moléculaire de l'éthylbutyrylcarbinol a montré que, pendant l'hydratation des produits de la condensation, on obtient non pas le céto-alcool originel, mais le produit de sa transposition moléculaire, le propylpropionylcarbinol. C'est ce qui explique la différence des points de fusion des semicarbazones (121-122°, tandis que la semicarbazone obtenue auparavant fondait à 117-118°) et des températures de distillation des céto-alcools (83-85° sous 26 mm., tandis que l'étylbutrylcarbinol bout à 86-87° sous 26 mm.

L'analyse du second produit de l'hydratation distillant à 151-152° sous 20 mm. a donné les résultats suivants :

Analyse. — I. Subst., 0gr,0905; CO^2, 0gr,2290; H^2O, 0gr,0874. — II. Subst., 0gr,0831; CO^2, 0gr,2111; H^2O, 0gr,0796. — Trouvé : C 0/0, 69,01 et 69,28; H 0/0, 10,73 et 10,64. — Calculé pour $C^{14}H^{26}O^3$: C 0/0, 69,42; H 0/0, 10,74.

Le poids moléculaire fut déterminé par la méthode cryoscopique :
I. Benzène, 31gr,3013; substance, 0gr,3508; Δ 0°,24; M = 238. II. Benzène, 25gr,2384; subst., 0gr,4696; Δ 0°,39; M = 243. — Calculé pour $C^{14}H^{26}O^3$: 242..

Avec la solution de la semicarbazide la substance donne un produit cristallin, fondant à 178-179°.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1859; N, 38cc,2 à 12° sous 755mm,4. — II. Subst., 0gr,1348; N, 27cc,8 à 10° sous 751mm,3. — Trouvé : N 0/0, 24,12 et 24,27. — Calculé pour $C^{16}H^{32}O^3N^6$: N 0/0, 24,0.

Les résultats de l'analyse donnent le droit d'admettre que la substance, bouillant à 151-152° sous 20 mm., est formée de deux molécules du céto-alcool avec élimination d'une molécule d'eau. L'analyse de la semicarbazone montre, en outre, que parmi les trois atomes d'oxygène qui se trouvent dans sa molécule, deux atomes font partie de groupes carbonyles, cela nous donne le droit de représenter la formation et la structure de la forme anhydre par les formules suivantes :

$$\begin{matrix} CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CHOH{-}CH^2{-}CH^3 \\ CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CHOH{-}CH^2{-}CH^3 \end{matrix} = H^2O +$$

$$\begin{matrix} CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CH{-}CH^2{-}CH^3 \\ >O \\ CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CH{-}CH^2{-}CH^3 \end{matrix}$$

Pendant l'hydratation l'éthylbutyrylcarbinol se transforme en propylpropionylcarbinol :

$$\begin{matrix} CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CO \\ | \\ CH^3{-}CH^2{-}CHOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CHOH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3 \\ | \\ CO{-}CH^2{-}CH^2 \end{matrix}$$

D'où vient le propionylbutyryle, que nous avons trouvé dans les fractions inférieures pendant la distillation de l'éthylbutirylcarbinol? On pourrait admettre que la dicétone se forme comme produit d'oxydation du céto-alcool par l'oxygène de l'air, mais pendant la distillation dans le vide la substance n'est que peu attaquée par l'air, c'est pourquoi nous proposons une autre explication fondée sur la supposition qu'une réaction intermoléculaire d'oxydation et de réduction simultanée a lieu d'après le schéma suivant :

$$\begin{matrix} CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CHOH{-}CH^2{-}CH^3 \\ CH^3{-}CH^2{-}CHOH{-}CO{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3 \end{matrix} \rightarrow$$

$$\begin{matrix} CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}COH{-}CHOH{-}CH^2{-}CH^3 \\ O \\ CH^3{-}CH^2{-}CH{-}CO{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3 \end{matrix} \rightarrow$$

$$\begin{matrix} CH^3{-}CH^2{-}CH^2{-}CHOH{-}CHOH{-}CH^2{-}CH^3 \\ CH^3{-}CH^2{-}CO{-}CO{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3 \end{matrix}$$

D'après ce schéma, outre la dicétone, une formation d'éthylpropyléthylèneglycol doit avoir lieu, mais malheureusement nous n'avons pas réussi à l'isoler.

Transposition moléculaire de l'éthylbutyrylcarbinol.

Nous avons pris 65 gr. d'éthylbutyrylcarbinol, bouillant à 85-85°,5 sous 22 mm., préparé par saponification de la bromocétone par

l'action de l'eau en présence du carbonate de baryum, 260 cc. d'alcool à 96 0/0 et 26 gouttes d'acide sulfurique concentré. Ce mélange fut chauffé dans six tubes scellés pendant 8 heures à 120-130°. Quand la réaction fut terminée, l'acide sulfurique fut neutralisé par le carbonate de baryum sec, le sulfate de baryum fut filtré, l'alcool fut chassé à 27-33° sous 40 mm., le résidu fut séché et distillé. Après plusieurs distillations on avait obtenu une fraction, bouillant à 74-75°,5 sous 18 mm., et 176-177° sous pression ordinaire, en quantité de 48 gr. et 6^{gr},5 de fractions supérieures.

Analyse. — I. Subst., 0^{gr},1502 ; CO^2, 0^{gr},3555 ; H^2O, 0^{gr},1467. — II. Subst., 0^{gr},105; CO^2, 0^{gr},2489; H^2O, 0^{gr},1022. — Trouvé : C 0/0, 64,55 et 64,59: H 0/0, 10,88 et 10,80. — Calculé pour $C^7H^{14}O^2$: C 0/0, 64,62; H 0/0, 10.77.

$D_0^0 = 0{,}9395$; $D_{20}^{20} = 0{,}9250$; $D_4^{20} = 0{,}9235$. Réfraction moléculaire RM = 36,08, calculée 36,03.

D'après les données de l'analyse, la substance distillant à 74-75°,5 sous 18 mm. répond au céto-alcool; rendement : 74 0/0. Avec la solution de semicarbazide la substance donne un produit cristallin; cristallisé dans l'alcool à 50 0/0 il se présente sous forme de petits cristaux prismatiques, fondant à 121-122°. Leur mélange avec la semicarbazone de l'éthylbutyrylcarbinol donne un point de fusion bien inférieur :

Analyse. — I. Subst., 0^{gr},1155; N, 21^{cc},9 à 15° sous 768^{mm},6. — II. Subst., 0^{gr},1207; N, 22^{cc},6 à 10° sous 763 mm. — Trouvé : N 0/0, 22,36 et 22,41. — Calculé pour $C^8H^{17}N^3O^2$: N 0/0, 22,46.

D'après la température de distillation et le point de fusion de la semicarbazone la substance est identique à celle qui fut obtenue pendant l'hydratation des produits de la condensation de l'éthylbutyrylcarbinol et est isomère de ce dernier. La différence des deux céto-alcools est bien mise en évidence par la comparaison de leurs constantes :

	Ethyl-butiryl-carbinol	Céto-alcool, produit de la transposition
Eb_{18}	= 76-78°	74-75°5
Eb_{22}	= 82-84	80-82
Eb_{25}	= 84-86	81-82,5
Eb_{760}	= 181-182°	170-177°
	D_0^0 — 0,9488	D_0^0 — 0,9395
	D_{20}^{20} — 0,9326	D_{20}^{20} — 0,9250
	D_4^{20} — 0,9309	D_4^{20} — 0,9235

Semicarbazones : cristaux aiguillés, F. 117-118°; petits cristaux prismatiques, F. 121-122°.

Nous avons remarqué, en outre, que le céto-alcool, produit de la transposition moléculaire, est plus stable et ne se transforme pas si facilement pendant la distillation, que l'éthylbutyrylcarbinol.

Nous avons supposé, par analogie avec les faits observés auparavant, que l'éthylbutyrylcarbinol, dans les conditions données, se transforme en propylpropionylcarbinol d'après le schéma que nous venons de donner; pour déterminer la structure du produit de la transposition moléculaire, il fut transformé en glycol par l'action

du méthylbromure de magnésium, ce glycol fut oxydé ensuite. Pour la synthèse du glycol on a pris 36 gr. de céto-alcool transformé, bouillant à 74-75°,5 sous 18 mm. Après la distillation fractionnée du produit obtenu on a recueilli 15 gr. de fraction bouillant à 101-102° sous 12 mm.; elle se présente sous forme d'un liquide visqueux incolore. Le résidu est une poix épaisse qui se décompose pendant la distillation.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1228; CO^2, 0gr,2954; H^2O, 0gr,1388. — II. Subst., 0gr,1555; CO^2, 0gr,3761; H^2O, 0gr,1742. — Trouvé : C 0/0, 65,61 et 65,96; H 0/0, 12,56 et 12,45. — Calculé pour $C^8H^{18}O^2$: C 0/0, 65,75; H 0/0, 12,33.

D_0^0 = 0gr,9548; D_{20}^{20} = 0gr,9420; D_4^{20} = 0gr,9404.

Le poids moléculaire fut déterminé par la méthode cryoscopique. Benzène, 17gr,0696; subst., 0gr,4298; Δ — 0°,79; M = 162°,5. Benzène, 20gr,6601; subst., 0gr,8130; Δ — 1°,27; M = 158. — Calculé pour $C^8H^{18}O^2$: 146.

Réfraction moléculaire; 41,61; calculée, 41,97.

Pour l'oxydation de 6 gr. de glycol on a pris 5gr,6 d'anhydride chromique, 22gr,4 de bisulfate de potasse et 56 cc. d'eau, en supposant que l'oxydation du glycol se fera jusqu'à l'acide et la cétone, c'est-à-dire eu comptant 3 molécules de glycol pour 4 molécules d'anhydride chromique. Le bisulfate de potasse fut mis en poudre et mélangé avec le glycol, la solution de l'anhydride chromique fut ajoutée d'un seul coup à ce mélange. Le mélange s'échauffe considérablement et la réaction fut bientôt terminée. Les produits de l'oxydation furent distillés à la vapeur d'eau, le distillat fut saturé par le carbonate de potasse et les produits neutres furent de nouveau distillés à la vapeur d'eau, après quoi ils furent épuisés à l'éther et séchés. L'éther fut évaporé et le résidu fut distillé sous pression ordinaire au bain-marie. On recueillit 1gr,9 de substance bouillant à 78-79°, qui donna une semicarbazone, fondant à 136°, après être cristallisé.

Analyse. — I. Snbst., 0gr,1093; N, 29cc,5 à 14° sous 758mm,4. — II. Subst., 0gr,1122; N, 31cc,3 à 15° sous 757 mm. — Trouvé : N 0/0, 32,40 et 32,42. — Calculé pour $C^5H^{11}ON^3$: N 0/0, 32,56.

Le point de fusion de la semicarbazone et son analyse, ainsi que le point d'ébullition du produit neutre obtenu, répondent à la méthyléthylcétone.

Lorsque la méthyléthylcétone fut chassée au bain-marie, le résidu fut distillé dans le vide. Après plusieurs distillations on a recueilli 1gr,2 de liquide d'une couleur jaune clair, bouillant à 93-96° sous 30 mm.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1403; CO^2, 0gr,3447; H^2O, 0gr,1390. — II. Subst., 0gr,1211; CO^2, 0gr,2974; H^2O, 0gr,1211. — Trouvé : C 0/0, 67,01 et 66,98; H 0/0, 11,01 et 11,11. — Calculé pour $C^8H^{16}O^2$: C 0/0, 67,12; H 0/0, 10,96.

Quand on ajoute à la substance une solution de semicarbazide il s'en dépose assez vite une semicarbazone, fondant à 143-144°, après être cristallisée dans l'alcool.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1042; N, 18 cc. à 10° sous 762. — II. Subst., 0gr,1115; N, 19cc,2 à 10° sous 762 mm. — Trouvé : N 0/0, 20,70 et 20,79. — Calculé pour $C^9H^{19}O^2N^3$: N 0/0, 20,90.

Les produits acides de l'oxydation du glycol furent éliminés de la solution alcaline par l'acide sulfurique dilué, distillés à la vapeur d'eau et saturés par le carbonate d'argent fraîchement préparé. Les sels d'argent obtenus furent divisés par cristallisation fractionnée en sept fractions. Voici les résultats de leurs analyses :

		gr		gr		gr			
I	fraction.	1,85.	Sel.	0,2140 ;	Ag.	0,1183	ou	55.30	0/0
			—	0,2032 ;		0,1124	—	55.32	—
II	—	1,05.	—	0,1720 ;	—	0,0954	—	55.48	—
			—	0,2002 ;	—	0,1110	—	55.45	—
III	—	1,34	—	0,1760 ;	—	0,0994	—	56.48	—
			—	0,2131 ;	—	0,1201	—	56.40	—
IV	—	0,64.	—	0,2032 ;	—	0,1178	—	57.99	—
			—	0,2106 ;	—	0,1220	—	57.97	—
V	—	0,51.	—	0,2101 ;	—	0,1250	—	59.52	—
			—	0,2017 ;	—	0,1200	—	59.54	—
VI	—	0,36.	—	0,1500 ;	—	0,0928	—	61.93	—
			—	0,1401 ;	—	0,0867	—	61.90	—
VII	—	0,27.	—	0,1301 ;	—	0,0834	—	64.16	—
			—	0,1245 ;	—	0,0798	—	64.15	—

Calculé pour l'acétate d'argent $C^2H^3O^2$ Ag...... 64.67 0/0
— — le butyrate d'argent $C^4H^7O^2$ Ag... 55.38 —

L'analyse des sels d'argent montre que l'acide butyrique prévaut sur l'acide acétique dont la formation peut être expliquée par l'oxydation subséquente de la méthyléthylcétone. D'après toutes les données de l'oxydation, la structure du glycol et du céto-alcool d'issue peut être déterminée :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH \\ \quad\quad\quad | \\ \quad CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH \\ \quad\quad\quad | \\ \quad CH^3\text{-}CH^2\text{-}COH \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH^3 \end{array} \rightarrow$$

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO \\ \quad\quad\quad | \\ \quad CH^3\text{-}CH^2\text{-}COH \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH^3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH \\ \hline \quad CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH^3 \end{array}$$

La substance $C^8H^{16}O^2$, qu'on a isolée des produits de l'oxydation, est le premier produit de l'oxydation du glycol, le céto-alcool méthyléthylbutyrylcarbinol.

N° 58. — Transformation du méthylpropionylcarbinol en éthylacétylcarbinol; par Mme E. VÉNUS-DANILOFF.

Pour la préparation du méthylpropionylcarbinol, nous avons pris comme matière première la diéthylcétone et nous l'avons transformée en bromocétone, puis cette dernière en céto-alcool. La bromo-

cétone fut préparée en présence d'un excès de marbre pilé et d'une petite quantité d'eau; elle fut agitée continuellement et refroidie par de l'eau glacée: La bromocétone fut lavée avec de l'eau, épuisée à l'éther, séchée et distillée dans le vide. Après plusieurs distillations on a obtenu les fractions suivantes : I. 25-30°; II. 62-64; III. 85-91° sous 28 mm.

Dans la fraction moyenne on a déterminé la teneur en brome :

Analyse. — I. subst., 0gr,2730: AgBr, 0gr,3100. — II. Subst., 0gr,3001; AgBr, 0gr,3407. — Trouvé : Br 0/0, 48,81 et 48,32. — Calculé pour C^5H^9OBr : Br 0/0, 48,48.

La teneur en brome répond à la monobromodiéthylcétone. C'est un liquide jaunâtre qui noircit avec le temps; elle produit une action irritante sur les membranes muqueuses, surtout à l'état humide.

Des 220 gr. de la diéthylcétone on a obtenu 279 gr. de monobromocétone, c'est-à-dire 67 0/0 du rendement théorique. On a reçu 46 gr. de fractions inférieures et 74 gr. de fractions supérieures.

Pour la préparation du céto-alcool, la bromocétone fut chauffée au bain-marie avec de l'eau en présence de carbonate de baryum fraîchement préparé. On a pris 180 gr. de bromocétone, 700 cc. d'eau et 180 gr. du carbonate de baryum. Il a fallu chauffer en agitant continuellement pendant 100 heures, pour que la réaction fût terminée. Après l'élimination ordinaire des produits neutres par distillation à la vapeur d'eau, le céto-alcool fut extrait à l'éther dans un extracteur pendant 8 heures. Après l'évaporation de l'éther le céto-alcool fut distillé sous 20 mm. 56 gr. 5 de substance furent obtenus, bouillant à 60-60°,5 sous 20 mm. et à 152°,5 sous 761 mm.; et une petite quantité de fraction inférieure, à vapeur verte; le petit résidu, qui est resté ne distillait pas sans décomposition. Pendant la distillation du cétoalcool nous avons évidemment, comme pendant celle de l'éthylbutyrylcarbinol, la formation de la dicétone d'un côté et d'un anhydride composé et probablement d'un glycol de l'autre.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1012; CO^2, 0gr,2176; H^2O, 0gr,0910. — II. Subst., 0gr,1057; CO^2, 0gr,2271; H^2O, 0gr,0960. — Trouvé : C 0/0, 58,64 et 58,60; H 0/0, 9,99 et 10,10. — Calculé pour $C^5H^{10}O^2$: C 0/0, 58,82; H 0/0, 9,80.

$D^0_0 = 0,9943$; $D^{20}_{20} = 0,9771$; $D^{20}_4 = 0,9742$.

Réfraction moléculaire calculée, 26,82 ; trouvée, 26,70.

La substance obtenue de formule $C^5H^{10}O^2$ d'après la réaction de sa préparation doit représenter un céto-alcool, le méthyl-propionyl-carbinol, si une transposition moléculaire n'a pas eu lieu pendant la réaction :

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO \\ | \\ CH^3\text{-}CH^2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO \\ | \\ CH^3\text{-}CHBr \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO \\ | \\ CH^3\text{-}CHOH \end{array}$$

Avec la solution de semicarbazide le cétoalcool donne aussitôt un dépôt cristallin; après être cristallisé dans l'alcool à 96 0/0, il se

présente sous forme de petits cristaux légers, fondant à 208-209° avec quelque décomposition.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1003 ; N, 22cc,6 à 15° sous 766 m. — II. Subst., 0gr,1011 : N, 23cc,0 à 17° sous 767 mm. — Trouvé : N 0/0, 26,48 et 26,50. — Calculé pour $C^6H^{13}O^2N^3$: N 0/0, 26,42.

D'après son analyse la substance à point de fusion 208-209° répond à la semicarbazone du céto-alcool $C^5H^{10}O^2$.

Transposition moléculaire du méthylpropionylcarbinol.

Pour la transposition moléculaire on a pris 9 gr. de céto-alcool, bouillant à 60-60°,5, sous 21 mm., 36 cc. d'alcool à 96 0/0 et 8 gouttes d'acide sulfurique concentré. Ce mélange fut chauffé dans un tube scellé à 127-128° pendant 8 heures. Les produits de la réaction furent éliminés comme dans le cas de l'éthylbutyrylcarbinol. Après plusieurs distillations on a obtenu une substance, bouillant à 59-59°,5 sous 27 mm., en quantité de 4 gr. ; 1gr,3 de fractions inférieures et 1gr,5 de fractions supérieures.

La fraction principale distillait à 147-148° sous 761mm,5.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1101 ; CO^2, 0gr,2371 ; H^2O, 0gr,0991. — II. Susbt., 0gr,1175 ; CO^2, 0gr,2530 ; H^2O, 0gr,1068. — Trouvé : C 0/0, 58,69 et 58,73 ; H 0/0, 10,00 et 10,10. — Calculé pour $C^5H^{10}O^2$: C 0/0, 58,82 ; H 0/0, 9,80.

D^0_0 = 0,9673 ; D^{20}_{20} = 0,9516 ; D^{20}_4 = 0,9500.

Réfraction moléculaire, 27,09 ; calculée, 26,82.

Avec la solution de semicarbazide la substance donne une semicarbazone ; cristallisée dans l'alcool à 96 0/0, elle fond à 216-217° en se sublimant et en se décomposant ensuite.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1178 ; N, 26cc,7 à 16° sous 767 mm. — II. Subst., 0gr,1091 ; N, 24cc,7 à 15° sous 766 mm. — Trouvé : N 0/0, 26,54 et 26,54. — Calculé pour $C^6H^{13}O^2N^3$: N 0/0, 26,42.

D'après son analyse la substance répond au céto-alcool $C^5H^{10}O^2$, La transposition moléculaire a eu lieu et par analogie avec le précédent, le méthylpropionylcarbinol a dû se transformer en éthylacétylcarbinol d'après le schéma :

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO \\ | \\ CH^3\text{-}CHOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHOH \\ | \\ CH^3\text{-}CO \end{array}$$

La différence entre les deux céto-alcools est bien plus visible quand on compare leurs propriétés physiques :

I. Méthyl-propionyl-carbinol	II. Ethyl-acétyl-carbinol
Eb_{21} = 60-60°5	Eb_{27} = 59-59°5
Eb_{761} = 152°,5	Eb_{761} = 147-148°
D^0_0 — 0,9943	D^0_0 — 0,9679
D^{20}_{20} — 0,9771	D^{20}_{20} — 0,9516
D^{20}_4 — 0,9742	D^{20}_4 — 0,9500
i — 51°3′	i — 51°50′
P.F. de la semicarbazone 208-209°	P.F. de la semicarbazone 216-217°

Le céto-alcool, décrit par M. Pechmann (1), bouillant à 152-153° et $d\ \frac{17,5}{4}$ — 0,9722 doit répondre d'après nos données au méthylpropionylcarbinol. La structure du céto-alcool, obtenu par la transposition moléculaire, fut déterminée par sa transformation en glycol par l'action du méthylbromure de magnésium et par son oxydation subséquente.

On avait pris pour la synthèse du glycol 17 gr. du céto-alcool transformé, bouillant à 63-64° sous 35 mm. Après plusieurs distillations du produit obtenu on a obtenu deux fractions : I. 90-111° — 3gr,7 et II. 122° — 12gr,5 sous 112 mm. La dernière fraction représente une liqueur épaisse, semblable à un sirop d'une couleur jaune clair.

Analyse. — I. Subst., 0gr,1132 ; CO^2, 0gr,2532 ; H^2O, 0gr,1228. — II. Subst. 0gr,1001 ; CO^2, 0gr,2235 ; H^2O, 0gr,1091. — Trouvé : C 0/0 61,00 et 60,89 ; H 0/0, 11,95 et 12,11. — Calculé pour $C^6H^{14}O^2$: C 0/0, 61,02 ; H 0/0, 11,86.

D_0^0 — 0,9764 ; D_{20}^{20} — 0,9643 ; D_4^{20} — 0,9627.

Réfraction moléculaire calculée, 32,76 ; trouvée, 32,52.

La substance d'après son analyse répond au glycol $C^6H^{14}O^2$. Pour son oxydation on a pris 5 gr. de glycol ; 5gr,6 d'anhydride chromique, 21gr,9 de bisulfate de potasse et 56 cc. d'eau. La solution d'anhydride chromique fut ajoutée au mélange du glycol avec le bisulfate de potasse. La réaction se passait sous une agitation énergique et un refroidissement par l'eau froide pendant 2,5 heures. Les produits d'oxydation furent distillés à la vapeur d'eau, le distillat fut saturé par le carbonate de potasse, la couche surnageante fut séparée à l'entonnoir. Elle donna une semicarbazone, qui, cristallisée dans l'alcool, fondait à 187°, ce qui répond à la semicarbazone de l'acétone ; on en obtint 4gr,1.

La solution de carbonate de potasse fut acidifiée par l'acide sulfurique, les produits acides en furent chassés et saturés par le carbonate d'argent fraîchement préparé. Les sels d'argent furent séparés par cristallisation fractionnée en six fractions, dans chaque fraction on a déterminé la teneur en argent :

1.	Fraction ..	2gr,3					
		0,1551	de sel ont donné	0gr,0923	Ag	ou	59.51 0/0
		0,1602	—	—	0,0955	—	59.61
II.	— ..	1,2					
		0,1237	—	—	0,0738	—	59.66
		0,1400	—	—	0,0836	—	59.71
III.	— ..	1,1					
		0,1401	—	—	0,0806	—	60.00
		0,1332	—	—	0,0798		59.91

(1) *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 2425.

IV.	— ..	1gr,0						
		0,1309 de sel ont donné			0gr,0794 Ag	ou	60.66 0/0	
		0,1432	—	—	0,0878	—	60.60	
V.	— ..	0,7						
		0,1502	—	—	0,0914	—	60.85	
		0,1496	—	—	0,0911	—	60.90	
VI.	— ..	0,5						
		0,1338	—	—	0,0817	—	61.06	
		0,1493	—	—	0,0913	—	61.15	

Calculé pour le propionate d'argent $C^3H^5O^2Ag$.......... 59.67
— — l'acétate d'argent $C^2H^3O^2Ag$.............. 64.67

Les données de l'analyse des sels d'argent répondent à l'acide propionique. L'augmentation de la teneur en argent dans les dernières fractions peut être expliquée par la présence d'un peu d'acide acétique, comme produit secondaire de l'oxydation de l'acétone. D'après les données obtenues, le céto-alcool transformé a la structure de l'éthylacétylcarbinol; la synthèse du glycol et son oxydation peut être représentée par le schéma suivant :

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHOH \\ | \\ CH^3\text{-}CO \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHOH \\ | \\ CH^3\text{-}COH \\ | \\ CH^3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^3\text{-}CH^2\text{-}COOH \\ \hline CH^3\text{-}CO \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Le glycol est donc le diméthyléthyléthylèneglycol ou le méthyl-2-pentanediol-2.3. Le rendement en acétone, obtenu par l'oxydation de 5 grammes de glycol est 87,2 0/0, car la semicarbazone fut obtenue en quantité de 4gr,1.

La quantité des sels d'argent obtenue est 6gr,8, on en peut calculer la quantité de l'acide propionique obtenue, elle répond à 89,5 0/0 de la théorie.

(Léningrad, Université, Laboratoire de chimie organique.)

N° 59. — Autoxydation et action antioxygène. (XXVII). Action de différents catalyseurs sur l'autoxydation du furyléthylène ; par MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et John R. JOHNSON.

(9.3.1928.)

I. — Le but initial de nos recherches était l'obtention du furylacétylène à partir du furyléthylène (1).

$$C_4H_3O\text{-}CH{=}CH^2 \rightarrow C_4H_3O\text{-}C{\equiv}CH$$

Furyléthylène. Furylacétylène.

(1) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et J. R. Johnson, *Ann. de Chim.*, (X), 1927, t. 7, p. 14.

Or ce dernier se résinifie spontanément en un temps relativement court; et comme d'ailleurs les antres produits intermédiaires sont encore beaucoup plus altérables, il était indispensable, sous peine de devoir renoncer à ce travail, de trouver un moyen de conserver notre matière première, pour pouvoir en accumuler des stocks de quelque importance. On verra ci-dessous comment nous y avons réussi.

La résinification du furyléthylène rappelle de tous points, à la rapidité près, la polymérisation du styrolène $C^6H^5 - CH = CH^2$ en métastyrolène, et c'est là un exemple net de plus du parallélisme qni existe entre les dérivés du benzène et ceux du furane. Nous avons établi précédemment (2) que la formation du métastyrolène est liée à une autoxydation préalable du styrolène et qu'elle est empêchée par la présence de traces d'un antioxygène (hydroquinone, par ex.); nous montrons dans le présent travail que le même procédé permet de stabiliser aussi le furyléthylène.

Cette étude nous a conduits à expérimenter une série de catalyseurs. Nos divers essais sont résumés ci-dessous.

II. — Les mesures ont été faites dans des tubes manométriques suivant notre technique habituelle (2).

Le furyléthylène s'est révélé comme un corps très oxydable. Pour en donner une idée, nous avons porté sur le même graphique (*fig. 1*) à côté de sa courbe d'autoxydation, celle du styrolène, et

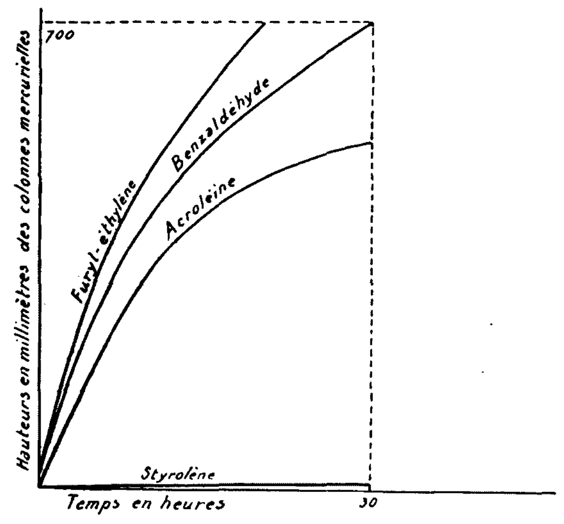


FIG. 1. — Vitesses d'oxydation comparées de divers corps.

(2) Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE, *C. R.*, 1922, t. 174, p. 258.
(3) Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 1152; 1924, t. 35, p. 1564; Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHE, *ibid.*, 1924, t. 35, p. 1572; 1924, t. 35, p. 1591.

nous y avons joint celle de l'aldéhyde benzoïque et de l'acroléine Comme on le voit, le furyléthylène absorbe l'oxygène incomparablement plus vite que ne le fait le styrolène, et sa vitesse d'autoxydation est supérieure à celle de l'acroléine et même à celle de l'aldéhyde benzoïque, qui est pourtant parmi les plus autoxydables des composés les plus couramment utilisés.

Si l'inconvénient d'une grande autoxydabilité se bornait pour le furyléthylène, comme c'est le cas pour l'aldéhyde benzoïque, à la destruction d'une quantité de produits correspondant à la quantité d'oxygène fixé, il suffirait pour le protéger contre l'action nocive de l'air ambiant d'enfermer le produit en flacon bien bouché, ou, mieux, en tube scellé. Mais, ainsi que nous l'avons établi pour les corps à fonction éthylénique, entre autres pour le styrolène et surtout pour l'acroléine, qui nous a fourni l'occasion d'une étude approfondie du phénomène (3), l'oxygène exerce parfois une action

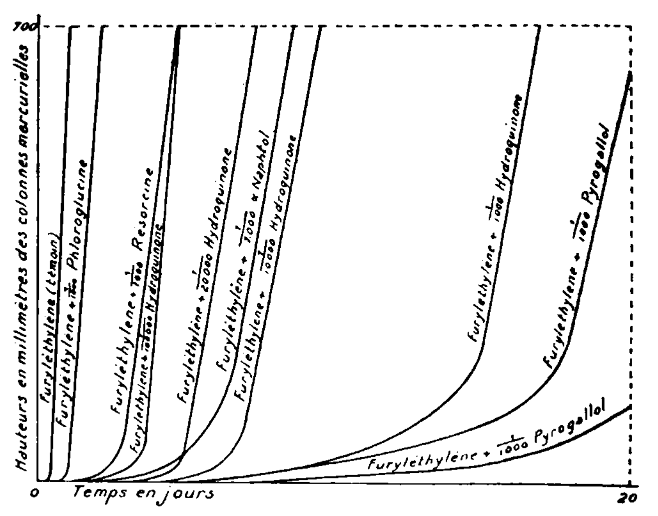


Fig. 2. — Action de divers phénols. (La courbe Furyléthylène $\pm \frac{1}{1000}$ β-Naphtol se confond avec la courbe témoin).

catalytique extrêmement intense, qui transforme (par polymérisation) une quantité de produit très supérieure à celle qu'il modifie par réaction directe d'oxydation. C'est ce qui se produit avec une particulière activité pour le furyléthylène : de là, d'une part, l'extrême instabilité de cette substance à l'état pur, et, d'autre part, l'intérêt de la recherche d'antioxygènes capables de le stabiliser.

Les graphiques 2, 3 et 4 donnent l'allure de l'oxydation du furyléthylène en présence de catalyseurs divers.

Parmi les phénols, le pyrogallol, la pyrocatéchine et l'hydroqui-

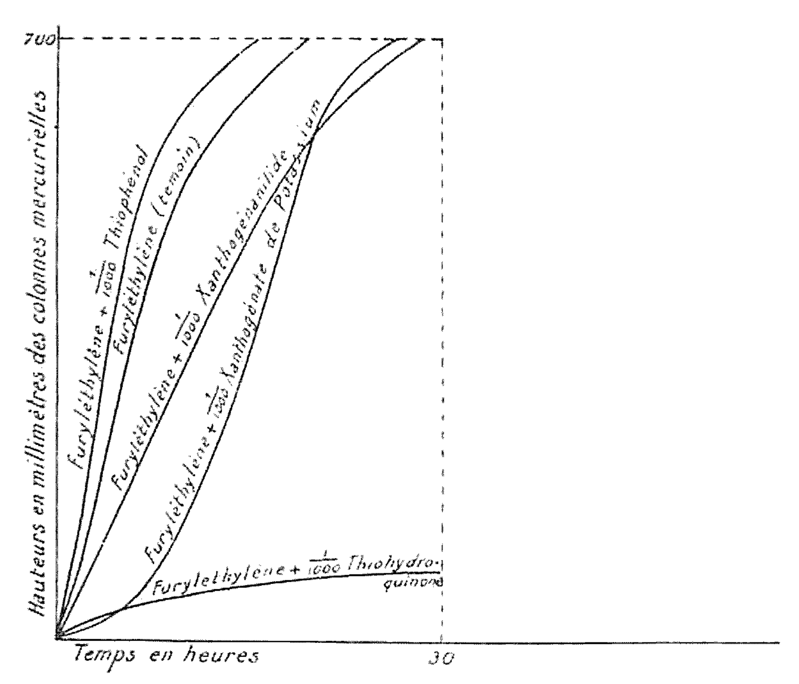


Fig. 3. — Action de divers corps sulfurés. (Les courbes Furyléthylène $+ \frac{1}{1000}$ de Soufre, Diphénylsulfone, Thio-urée, Disulfure de phényle, Sulfure de phényle, Thiocarbanilide, sont comprises entre la courbe témoin et la courbe Furyléthylène $+ \frac{1}{1000}$ Xanthogénanilide.)

none ont manifesté une action antioxygène intense. L'hydroquinone s'est montrée déjà active à la dose de 1/100.000^e. On remarquera qu'après une période d'activité plus ou moins grande, l'action antioxygène des phénols s'arrête assez brusquement. Nous avons fait antérieurement des observations analogues ; mais le phénomène est assez exceptionnel pour les phénols. Seule entre les composés sulfurés, la thiohydroquinone a produit une action antioxygène un peu intense.

Comme dans le cas du styrolène, quelques accélérations (action prooxygène) ont été constatées ; le phénomène est assez net avec l'iodoforme.

III. — Ces observations démontrent qu'il est possible, malgré la grande avidité du furyléthylène pour l'oxygène, de ralentir notablement la vitesse d'oxydation.

Il était intéressant de se rendre compte, en outre, par des essais de conservation dans les conditions ordinaires, dans quelle mesure le corps pouvait être stabilisé. Toutes les expériences se sont montrées favorables. Citons l'une d'elles :

Un échantillon de furyléthylène ayant été additionné de 1/1000e d'hydroquinone, le résidu non distillable *après trois ans* était de 43 0/0, tandis que le furyléthylène pur (non additionné d'antioxy-

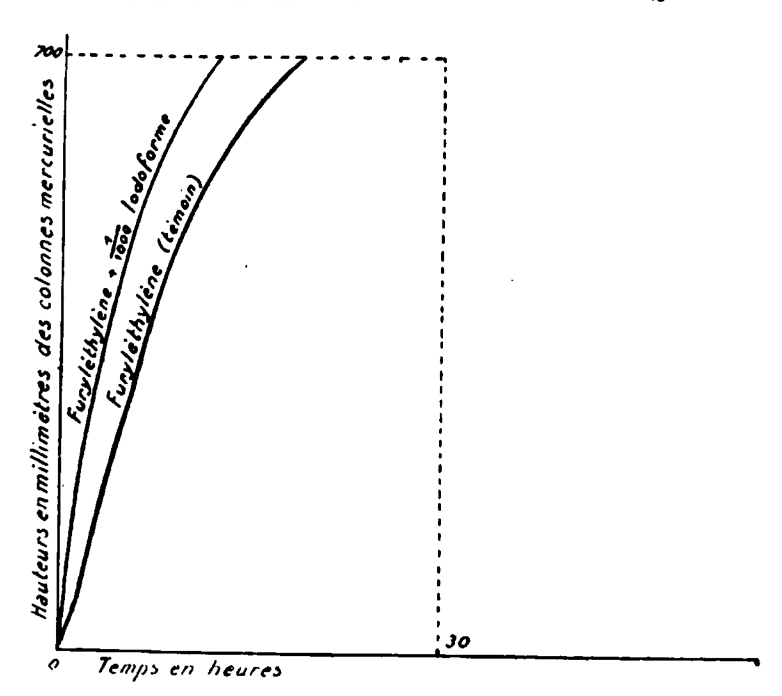


Fig. 4. — Action de divers corps halogénés. (Les courbes Furyléthylène + $\frac{1}{1000}$ de Bromure de cérium, Chlorure de cérium, Iodure de sodium, Chlorure de nickel, Iodure de nickel, Iodure ferreux, Chlorhydrate de méthylamine, Iodhydrate de méthylamine, Acide iodique, sont comprises entre la courbe témoin et la courbe Furyléthylène + $\frac{1}{1000}$ Iodoforme.)

gène) manifeste une altération sensible en quelques heures et se résinifie complètement en quelques jours.

C'est avec l'hydroquinone que nous stabilisions le furyléthylène destiné à nos recherches sur le furylacétylène.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.)

N° 60. — Sur la constitution de la pseudoscopine; par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(25.2.1928.)

La constitution des dérivés scopinium semble parfaitement établie par la dégradation de cette base quaternaire en méthylamine et aldéhyde métaoxybenzoïque, ainsi que nous l'avons démontré dans un de nos mémoires précédents (1). La genèse même de ce composé, au cours de la préparation du N-oxyde de scopolamine, indiquait l'étroite analogie de structure de ce dérivé avec la scopolamine, notamment en ce qui concerne la position du pont oxydique :

(1) Max et Michel POLONOVSKI, *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. 43, p. 79.

CH——CH——CH^2 | O | H^3CN | $CHOCOC^8H^9O$ | CH——CH——CH^2

Scopolamine.

CH——CH——CH^2 | O | H^3C-N——O——CH | $OCOC^8H^9O$ | CH——CH——CH^2

Tropate de scopinium.

Mais la constitution de la pseudoscopine laissait encore quelque incertitude. Car le seul fait d'obtenir cette base par réduction des sels de scopinium ne prouvait pas encore que le pont oxydique avait conservé la même position et n'avait pas subi, pendant la réduction, une migration identique à celle qu'on suppose se produire au cours de l'hydrolyse ordinaire de la scopolamine. Notre nouvelle base aurait pu être une pseudoscopoline, c'est-à-dire le stéréoisomère géométrique de la scopoline, et non celui de la scopine.

L'absence de dédoublement par cristallisation fractionnée du tartrate de pseudoscopine plaidait, il est vrai, en faveur d'une formule symétrique scopique, mais cet argument reposant sur un fait négatif, n'entraînait pas une conviction absolue.

Nous apportons aujourd'hui une série d'expériences nouvelles dont les résultats ne s'expliqueraient pas si la ψ-scopine ne différait de la scopoline que par une simple question de stéréoisomérie. En effet les différences de ces deux bases ne se limitent pas aux constantes physiques de tous leurs dérivés, mais encore s'étendent à certaines réactions chimiques, et en particulier aux produits d'oxydation et de déshydratation.

La présence d'une fonction alcool dans la scopoline est suffisamment démontrée par l'existence des nombreux éthers-sels préparés à partir de cette base; la position du groupement oxhydrile dans le noyau hétérocyclique repose sur des déductions qui paraissent également bien établies. Mais la nature secondaire de cet alcool n'a, jusqu'à présent, jamais pu être mise en évidence par les caractères classiques de cette fonction; on n'est pas, en effet, arrivé à produire la *scopolinone* par oxydation de l'alcool secondaire en cétone, ni la *scopolidine* par déshydratation.

Lorsqu'on considère la facilité avec laquelle on obtient la tropinone, par oxydation chromique de la tropine ou de la ψ-tropine, et la tropidine, par déshydratation acétosulfurique de ces mêmes bases, on a tout lieu de chercher dans une différence profonde de constitution une divergence aussi marquante. La différence de position de l'alcool secondaire, situé entre deux méthylènes dans les tropines, alors qu'il est contigu à deux -CH- (avec un trait vertical sous CH) dans la scopoline, pourrait peut-être en rendre compte: de même le voisinage immédiat du pont oxydique pourrait influer sur l'aptitude réactionnelle de l'oxhydrile alcoolique et agir comme empêchement stérique sur la formation de la cétone.

Mais il ne pouvait en être de même pour la pseudoscopine, dont l'analogie de structure avec la tropine était pins étroite, et nous pouvions nous attendre à réaliser ici aussi bien l'oxydation en *scopinone* que la déshydratation en *scopidine*.

Cette double série d'expériences, que nous avons poursuivies parallèlement sur la pseudoscopine et sur la scopoline, tout en confirmant la différence profonde de réactivité de ces deux bases isomères, n'a cependant pas répondu à notre attente initiale. Pas plus avec la pseudoscopine qu'avec la scopoline, nous n'avons isolé de base cétonique ou de composé à liaison éthylénique. Mais, et c'est là le point important pour la connaissance de la constitution de la pseudoscopine, l'oxydation sulfochromique nous a conduit, en partant de ce dernier dérivé, à la même aldéhyde métaoxybenzoïque que la dégradation de la base scopinium, et cette dislocation de la molécule paraît bien succéder à une formation intermédiaire d'une scopinone instable.

Le raisonnement, que nous avons développé dans notre travail sur la structure des composés scopinium, s'applique donc entièrement à la pseudoscopine, qui doit contenir le même pont oxyde d'éthylène que les sels scopinium et que la scopolamine elle-même.

La dégradation de la base scopinium et l'oxydation ménagée de la pseudoscopine par un mélange sulfochromique, correspondant exactement à un atome d'oxygène, ont dans leur marche même une analogie des plus frappantes : non seulement les principaux produits terminaux de la réaction sont identiques, mais encore leurs rendements sont de même ordre. Tout se passe comme si le couple — sel de scopinium $\rightleftarrows$ sel de ψ-scopine — était réversible, ou plutôt comme si la base scopinium et l'oxydation de la pseudoscopine passaient toutes deux par un stade intermédiaire commun, le stade cétonique.

Nous avions déjà pressenti ce fait en supposant dans notre travail précédent (2), une transformation tautomère suivant le schéma :

$$H^3C{-}N(OH){-}O{-}CH \ \rightleftarrows\ H^3C{-}N \quad OC + H^2O$$

L'expérience que nous relatons aujourd'hui en donne confirmation :

$$\begin{array}{ccccc} CH & — & CH & — & CH^2 \\ O\langle\ | & & | & & | \\ & & H^3CN & & HOCH \\ & & | & & | \\ CH & — & CH & — & CH^2 \end{array} \xrightarrow{+O}$$

Pseudoscopine.

(2) *Loc. cit.*, p. 87.

$$\text{O}<\begin{matrix}\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}^2\\ \text{H}^3\text{CN}\quad \text{CO}\\ \text{CH}-\text{CH}-\text{CH}^2\end{matrix} \xrightarrow{-\,\text{NH}^2\text{CH}^3} \text{O}<\begin{matrix}\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\\ \text{CO}\\ \text{CH}-\text{CH}-\text{CH}\end{matrix} \rightarrow$$

Composés intermédiaires instables.

$$\text{O}<\begin{matrix}\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{CHO}\\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\text{HOC}-\text{CH}=\text{C}-\text{CHO}\\ \text{HC}-\text{CH}=\text{CH}\end{matrix}$$

Aldéhyde métaoxybenzoïque.

La scopoline dans les mêmes conditions ne s'oxyde qu'avec une très grande lenteur, sans donner la moindre trace d'aldéhyde métaoxybenzoïque. L'oxydation ne porte alors que sur le groupement méthyle à l'azote. On sait d'ailleurs depuis longtemps qu'on réalise la déméthylation à l'azote de la scopoline, aussi bien par l'oxydation permanganique alcaline, que par l'action de l'acide chromique, et qu'on obtient dans les deux cas la scopoligénine ou *norscopoline*. L'oxydation ultérieure de celle-ci disloque la molécule en fragments trop petits pour apporter quelque éclaircissement sur la position de l'alcool initial.

La *norpseudoscopine* ne pouvant être produite par l'oxydation chromique de la pseudoscopine, nous l'avons préparée par oxydation permanganique, en milieu alcalin, selon la méthode de Luboldt. Nous l'avons également obtenue avec un excellent rendement par l'action de l'anhydride acétique sur le N-oxyde de pseudoscopine suivant le procédé général de préparation des bases *nor*-, que nous avons précédemment décrit. La norpseudoscopine, $C^7H^{11}O^2N$, isomère de la scopoligénine, en diffère par toutes ses propriétés physiques :

$$\text{O}<\begin{matrix}\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}^2\\ \text{NH}\quad \text{HOCH}\\ \text{CH}-\text{CH}-\text{CH}^2\end{matrix}$$

Norpseudoscopine.

L'oxydation par le permanganate de potasse en milieu sulfurique conduit également à une différenciation de la scopoline et de la pseudoscopine; seule en effet, cette dernière fournit un peu d'aldéhyde métaoxybenzoïque, facilement extrayable à l'éther. Mais, à part cela, l'oxydation beaucoup plus brutale brûle les deux bases sans mener à des acides qui pourraient renseigner sur la constitution de ces noyaux.

Essais de déshydratation :

Transformation de la ψ-scopine en scopoline.

La scopoline est éminemment résistante aux agents de déshydratation. Nous avons vérifié cette stabilité tant à l'action d'un

mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique glacial à la température de 160°, qu'à celle de l'acide sulfurique pur à froid. On régénère chaque fois la scopoline inaltérée.

Il n'en est pas de même de la pseudoscopine. Peu sensible à l'action déshydratante de SO^4H^2, elle est assez rapidement transformée par la chauffe à 150-160°, en présence d'un mélange de SO^4H^2 et de CH^3CO^2H.

Mais, alors que dans les mêmes conditions la tropine conduit intégralement à la tropidine, par élimination d'une molécule d'eau aux dépens de l'oxydrile alcoolique secondaire, la pseudoscopine donne un mélange de deux corps, dont l'un, basique, n'est autre que la scopoline, et le second, neutre, amorphe, paraît provenir d'une polymérisation d'un composé éthylénique intermédiaire.

Il est possible que sous l'action de l'acide sulfurique à chaud, la pseudoscopine se déshydrate en scopidine; celle-ci en partie se rehydraterait sous forme de scopine, qui, instable, se transposerait de suite en scopoline, et, en partie, se polymériserait au fur et à mesure de sa production.

Nous avons en vain essayé d'enrayer la formation de ce dernier composé amorphe au cours de la déshydratation, en abaissant la température de la réaction ou en faisant varier les concentrations des acides déshydratants; il semble bien, ce qui légitime notre manière d'envisager cette transposition, que la formation de scopoline et du produit polymérisé marchent de pair :

```
    CH———CH———CH²
   /|     |     |            — H²O
  O |   H³CN  HOCH          ———→
   \|     |     |
    CH———CH———CH²

CH———CH———CH                      Polymérisation
/|     |    ||              ↗
O |   H³CN   CH
\|     |     |              ↘  + H²O
CH———CH———CH²                     Scopine → Scopoline
   Scopidine (?)
```

Ethers de pseudoscopine et de scopoline.

L'étude des éthers de la pseudoscopine, des *ψ-scopéines*, déjà amorcée par la préparation de l'*o*-acétyl-ψ-scopine, décrit précédemment, fut complétée par la synthèse de la *benzoyl-ψ-scopine* et par celle de la *l-tropyl-ψ-scopine*. Cette dernière fut préparée suivant la technique de Wollfenstein et Mamlock (3), en faisant agir le chlorure d'acétyltropyle sur le chlorhydrate de pseudoscopine, et en saponifiant partiellement l'acétyltropyl-ψ-scopine obtenue en ψ-scopolamine. C'est un corps vitreux, faiblement lévogyre, dont nous n'avons pu préparer aucun sel à l'état cristallisé.

L'action de l'acide chlorosulfonique sur la scopoline a été étudiée

(3) Wollfenstein et Mamlock, *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 723.

par Gadamer (4), et plus tard par Steffens (5). Ces auteurs décrivent deux éthers sulfuriques différents, l'un fondant au-dessus de 275° et l'autre vers 175°, et attribuent au premier une formule scopoliqne (I) et au second un schéma scopique (II). La genèse de ce dernier serait due à toute une série de transpositions que subirait le pont oxydique au cours de la chlorosulfonation. L'éther II serait d'ailleurs d'une instabilité telle qu'une simple recristallisation dans l'eau froide suffirait à le convertir en son isomère I. Ces deux éthers régénéreraient la scopoline par saponification.

La chlorosulfonation de la pseudoscopine, menée à froid, strictement dans les mêmes conditions décrites par Gadamer et par Steffens pour l'obtention de leurs éthers sulfuriques, nous a conduit à un seul éther sulfurique (III), fondant au-dessus de 300°. Cet éther est stable et régénère la pseudoscopine par hydrolyse :

```
 ┌──────────────────────────┐
 CH──────CH──────CH²        O                CH──────CH──────CH²
 │       │       │          │              ╱ │       │       │
 │      H³CN     CH─────────┘     →      O   │     H³CN     CHOSO³H
 │       │       │                         ╲ │       │       │
HO³SOCH──────CH──────CH²                     CH──────CH──────CH²
```

I. Ether sulfurique de la scopoline. II. Ether sulfurique de la scopine.

```
       CH────────CH────────CH³
     ╱ │         │         │
   O   │        H³CN   HO³SOCH
     ╲ │         │         │
       CH────────CH────────CH²
```

III. Ether sulfurique de la pseudoscopine.

Cherchant à préparer les dérivés sodés de la scopoline et de la pseudoscopine, en vue d'un certain nombre de réactions, nous fûmes surpris de constater que ces deux bases se comportèrent très différemment. En présence de Na, une solution xylènique anhydre de pseudoscopine ne réagit aucunement, alors que la scopoline fournit un composé sodique, peu soluble dans le xylène ; mais déjà dissocié en grande partie par l'éther, lorsqu'on reprend par ce solvant le résidu de l'évaporation de la solution de xylène.

Une différence encore plus accentuée fut constatée dans l'action de l'isocyanate de phényle sur ces deux aminoalcools isomères. Nous avions entrepris ces expériences dans le but de déceler, en plus de la fonction alcool, une certaine réactivité énolique d'un des H liés aux carbones du pont oxydique, ce qui se serait traduit par l'obtention d'une diuréthane. En réalité la scopoline, tout comme la pseudoscopine donnent chacune une monophényluréthane, mais aux propriétés des plus opposées.

Alors que la *scopolylphényluréthane* est *alcaline* au tournesol, très soluble dans l'éther et l'alcool, la *phényluréthane de la pseudoscopine*, insoluble dans l'éther, presque insoluble à froid dans

(4) Gadamer et Hammer, *Arch. d. Ph.*, 1921, t. 259, p. 110.
(5) Steffens, *Arch. d. Ph.*, 1924, t. 262, p. 205.

l'alcool et le benzène, est rigoureusement *neutre* au tournesol. Une simple stéréoisomérie cis-trans ne rendrait évidemment pas compte d'une telle divergence dans tous les dérivés, qui ne peut s'expliquer que par une position différente du pont oxydique :

```
 ┌──────────────────────────┐
 CH────CH────CH²     O
 │     │     │       │
 │    H³CN   CH──────┘
 │     │     │
OCO-CH────CH────CH²
 │
NHC⁶H⁵
```

Scopolylphényluréthane.

```
   CH────CH──────────CH²
  /│     │           │
 O │    H³CN  OCO────CH
  \│     │     │     │
   │     │   NHC⁶H⁵  │
   CH────CH──────────CH²
```

ψ-Scopylphényluréthane.

La scopolamine donne également une monophényluréthane, alcaline, soluble dans l'éther, mais résultant de la condensation de l'alcool primaire de la copule tropique avec C^6H^6NCO.

Partie expérimentale.

Oxydation sulfochromique de la scopoline et de la pseudoscopine.

L'oxydation de la scopoline et celle de la pseudoscopine ont été conduites parallèlement, suivant la technique que nous avons déjà préconisée pour la préparation de la tropinone : à savoir, un mélange à poids égaux d'acide sulfurique concentré et de solution binormale de bichromate de potassium, ce dernier employé en quantité exactement équivalente à un atome d'oxygène pour une molécule de base ; l'addition se fait à froid et très lentement.

0gr,78 (une demi-molécule centigramme) de base (scopoline dans l'expérience I et pseudoscopine dans l'expérience II) sont dissous dans deux parties d'acide sulfurique à 25 0/0. A la solution refroidie extérieurement à 0° on ajoute goutte à goutte le mélange oxydant, composé de 5 cm³ d'une solution binormale de $Cr^2O^7K^2$ (98 gr. par l.) et de 4gr,5 de SO^4H^2 concentré. L'opération dure environ une heure. Dès l'addition des premières gouttes la solution de pseudoscopine brunit, fonce fortement, puis verdit bien avant la fin de l'opération. La solution de scopoline reste au contraire jaune orangé et ne commence à foncer légèrement qu'après l'addition de la totalité du mélange oxydant. On abandonne ensuite le tout à la température ambiante pendant quinze heures.

Au bout de ce laps de temps on trouve la solution de scopoline également verte. On neutralise alors exactement les liqueurs acides, d'abord par une solution concentrée de soude, puis, pour terminer, par CO^3Na^2. La majeure partie du sulfate de soude formé cristallise. On le sépare par essorage à la trompe, et le filtrat est agité quatre fois à l'éther. Les solutions éthérées, réunies, sont desséchées sur SO^4Na^2 anhydre et distillées. Dans l'expérience II l'éther d'extraction abandonne quelques centigrammes d'un produit bien cristallisé, fondant à 104° et que nous avons identifié avec l'aldéhyde métaoxybenzoïque.

Dans l'expérience I l'éther d'extraction ne laisse qu'une trace infime de trioxyméthylène. Les solutions aqueuses soutirées sont alors distillées. On a soin de maintenir d'abord constante la concentration du ballon par addition d'eau de temps en temps. On termine ensuite la distillation lorsque la solution primitive est réduite des trois quarts. Le distillat provenant de la pseudoscopine réduit abondamment le permanganate de potassium et possède une forte odeur d'aldéhyde métaoxybenzoïque et de formol. Le distillat de la solution de scopoline ne décolore que faiblement MnO^4K et ne contient que des traces de formol.

Les résidus de la distillation, alcalinisés franchement par CO^3Na^2, sont, après séparation de l'oxyde de chrome, complètement épuisés à l'éther. Ces éthers, dans le cas de la pseudoscopine, sont légèrement alcalins, n'exigent que $0^{cm3},2$ de HCl normal pour être neutralisés et ne fournissent alors que quelques centigrammes d'un sirop brun.

Au contraire, dans le cas de la scopoline, la solution éthérée, très alcaline, demande $2^{cm3},5$ de HCl normal et donne un chlorhydrate bien cristallisé, fondant vers 270°, et qui n'est autre que le chlorhydrate de scopoline.

Les solutions éthérées, débarrassées des produits basiques par cette extraction chlorhydrique, sont séchées et distillées. L'éther de la pseudoscopine abandonne de $0^{gr},15$ à $0^{gr},20$ d'aldéhyde métaoxybenzoïque, tandis que celui de la scopoline ne laisse que d'infimes traces d'un produit blanc à réaction légèrement acide.

Le magna obtenu par l'addition de CO^3Na^2 est, après ces extractions éthérées, soumis à la distillation. Une base volatile passe avec la vapeur d'eau. Elle sature dans le cas de la pseudoscopine 35 cm^3 d'une solution d'acide picrique à 1 0/0, et le picrate obtenu fond à 216° (picrate de méthylamine). Dans le cas de la scopoline le distillat ne sature que 3 cm^3 de la solution picrique et se comporte comme un mélange de bases diverses (NH^3, HH^2CH^3, scopoline).

Le résidu de la distillation est enfin concentré à consistance sirupeuse et repris par l'alcool absolu. La solution alcoolique évaporée laisse un résidu qu'on reprend de nouveau à l'éther. Cet éther est très alcalin dans l'expérience I et contient encore la base primitive non attaquée ; dans le cas de la pseudoscopine on ne trouve dans l'éther que des traces de ψ-scopine fondant à 126°.

Il reste en outre un produit goudronneux noirâtre, polymérisé, du même genre que celui que nous avons signalé dans la dégradation de la base scopinium.

Le tableau ci-dessous résume les différences observées au cours de cette oxydation sulfochromique ménagée.

Devant ce résultat de l'oxydation de la pseudoscopine, nous nous sommes demandé si la dégradation que nous constations, en NH^2CH^3 et $C^6H^4(OH)CHO$, n'était pas consécutive à la formation d'un composé intermédiaire instable, celle de scopinium ou scopinone, que l'on pourrait peut-être mettre en évidence d'une façon quelconque.

A cet effet nous avons répété l'oxydation sulfochromique sur

	I Scopoline	II ψ-Scopine.
Début d'oxydation. .	Très tardif.	Immédiat.
Durée totale.........	15 heures.	1 heure.
Extraction éthérée en milieu acide.......	Traces de $(CH^2O)^3$.	Quelques centigr. d'aldéhyde métaoxybenzoïque.
Distillat acide.......	—	Quelques centigr. d'aldéhyde métaoxybenzoïque.
Extraction éthérée en milieu alcalin......	50 0/0 de la base mise en œuvre et traces de formol.	Traces de base et 0gr,20 d'aldéhyde métaoxybenzoïque.
Distillat alcalin......	Traces de bases volatiles.	NH^2CH^3 (50 0/0 de la théorie)...........
Résidu..............	Contient de la scopoline en quantité encore notable.	Traces de ψ-scopine et un produit amorphe à réaction phénolique.

0gr,78 de pseudoscopine, comme il est indiqué plus haut; seulement, après avoir séparé à la trompe le sulfate de soude, nous avons précipité le sulfate de chrome par une quantité de baryte exactement équilibrée de manière à éliminer totalement de la solution les ions SO^4 et le chrome. La solution filtrée fut enfin concentrée dans le vide sur l'acide sulfurique jusqu'à siccité. Le résidu vitreux n'abandonne à l'éther que des traces d'aldéhyde métaoxybenzoïque et n'est pas soluble dans l'alcool absolu.

Dès qn'on le reprend dans l'eau et qu'on le chauffe on peut facilement mettre en évidence l'aldéhyde et la méthylamine.

Nous avons également cherché à démontrer indirectement l'existence d'une base scopinium intermédiaire, en réduisant par le zinc et l'acide sulfurique le produit immédiat de l'oxydation sulfocbromique avant tout autre traitement. Si la solution sulfurique contenait du sulfate de scopinium on le réduirait ainsi en sulfate de pseudoscopine.

Mais nous avons pu nous rendre compte qu'après la réduction la majeure partie du produit se trouvait sous forme d'aldéhyde métaoxy-benzolque et de base volatile.

La décomposition est donc immédiatement consécutive à l'oxydation; la scopinone se dégraderait instantanément, mais la méthylamine et l'aldéhyde formeraient une combinaison iminée, lâche, très facilement dissociable à chaud, surtout en milieu alcalin.

Oxydation permanganique de la pseudoscopine en milieu acide.

Nous avons conduit parallèlement l'oxydation de la scopoline et de la pseudoscopine par une solution de permanganate décinor-

maie en liqueur sulfurique. La solution de pseudoscopine (0gr,78) décolore instantanément le permanganate, tandis que celle de scopoline met quelques instants à le faire. Après addition de 2 cc. de permanganate on neutralise par CO^3Na^2 et on extrait à l'éther. Ce dernier s'empare dans le cas de la pseudoscopine d'un peu d'aldéhyde métaoxybenzoïque. L'oxydation ne donne lieu dans le cas de la scopoline qu'à la production de traces infimes de trioxyméthylène.

Norpseudoscopine.

Nous avons réalisé la N-déméthylation de la pseudoscopine de deux façons différentes : 1° Par l'oxydation ménagée à l'aide du permanganate de barym (6); 2° par la méthode générale de préparation des bases nor que nous avons décrite récemment (7).

Oxydation de la pseudoscopine par le permanganate de baryum.

Une solution d'un gramme de ψ-scopine dans 5 cc. d'eau est additionnée à la température de — 5° d'une solution de 0gr,8 de $(MnO^4)^2Ba$ dans 40 cc. d'eau. Le tout est abandonné pendant 12 h. à la température ambiante; puis le magma est essoré à la trompe et lavé à l'eau chaude. Le filtrat, neutralisé avec HCl normal, est évaporé dans le vide. Le résidu salin est lavé avec un peu d'acétone qui dissout quelques impuretés. Il reste une poudre grisâtre, qu'on reprend dans très peu d'eau. On ajoute alors de la soude caustique pulvérisée et on épuise à l'éther bouillant. Ce dernier, par évaporation, fournit la norpseudoscopine à l'état pur.

Préparation de la norpseudoscopine par acylation du N-oxyde de ψ-scopine.

0gr,4 de N-oxyde de pseudoscopine sont additionnés de 1gr,5 d'anhydride acétique, puis chauffés à reflux au B.-M. pendant 3 h. La solution se colore légèrement en rouge. On chasse ensuite l'excès de $(CH^3CO)^2O$ par plusieurs évaporations en présence d'alcool absolu. Le résidu est épuisé par C^6H^6, et ce dernier, lavé avec une solution diluée de CO^3K^2 est séché et distillé. Il reste une huile neutre, épaisse, peu soluble dans l'eau. C'est la O-acétyl-N-acétyl-norpseudoscopine que nous avons saponifiée directement par une ébullition prolongée avec 3-4 cc. de potasse concentrée. Nous avons ainsi obtenu, après extraction par l'éther bouillant, un produit qui, cristallise dans un mélange d'éther et d'acétone sous forme de petits prismes, fondant à 184°, solubles dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther et l'éther de pétrole. C'est la même nor ψ-scopine que celle obtenue par l'action du permanganate de baryum.

Nous en avons préparé les sels suivants :

Le chlorhydrate, $C^7H^{11}O^2NHCl$, très peu soluble dans l'alcool absolu et dans l'acétone. Il cristallise dans l'alcool à 95° bouillant en prismes blancs fondant en se décomposant à 262°.

Le chloraurate, $C^7H^{11}O^2N$, HCl, $AuCl^3$, assez soluble dans l'eau,

(6) Suivant la technique de Hess, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 1906.
(7) *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 1190.

On l'obtient cristallisé, en fines aiguilles jaunes, de l'alcool à 95°. Il fond à 224-225°.

Le picrate, $C^7H^{11}O^2N$, $C^6H^2(OH)(NO^2)^2$, également assez soluble dans l'eau. Il cristallise dans l'alcool absolu et fond à 215°.

La norpseudoscopine, traitée par un excès d'iodure de méthyie en solution méthylique fournit l'iodométhylate de pseudoscopine fondant à 249°, identique à celui que nous avons décrit dans notre note précédente.

Transformation de la pseudoscopine en scopoline.

1 gr. de pseudoscopine fut chauffé 5 h. à 160° avec un mélange de 0gr,75 d'acide acétique et 2gr,75 de SO^4H^2. La solution brunit assez fortement. Après refroidissement on neutralise par la soude; il se forme un précipité brun, amorphe, que l'on sépare par filtration. Ce composé, polymérisé, est insoluble dans l'eau, l'acétone et l'éther, ainsi que dans l'acide acétique dilué, mais soluble dans les acides minéraux. Le filtrat, après une nouvelle addition d'alcali, est épuisé à l'éther chaud. L'éther abandonne 0gr,4 de base que nous avons transformée en chlorhydrate. Le point de fusion de ce dernier (280°) celui de son chloraurate (232°) ainsi que l'analyse ont permis de l'identifier complètement avec le chlorhydrate de scopoline.

Analyse. — Subst., 0gr,169 séchée à 110°. — Trouvé : Cl 0/0, 18,35. — Calculé pour $C^8H^{13}O^2NHCl$: Cl 0/0, 18,55.

Nous avons répété cette expérience en chauffant la pseudoscopine à 140° avec uniquement de l'acide sulfurique à 50 0/0. Près de la moitié de la substance charbonne, mais on isole encore environ 40 0/0 de scopoline.

Abandonnée à froid en solution dans SO^4H^2 concentré, la pseudoscopine ne subit aucune altération.

Traitée dans les mêmes conditions, soit à 160° par l'acide acétique et l'acide sulfurique, soit par SO^4H^2 à froid, la scopoline reste inchangée; il ne se forme aucun corps analogue au composé brun qui accompagne la transformation de la pseudoscopine en scopoline.

Benzoylpseudoscopine.

0gr,5 de pseudoscopine additionnée de 0gr,3 H^2O fut traitée 3 h. au bain d'huile à 120° par 0gr,75 d'anhydride benzoïque. Après avoir extrait la base à l'éther, on traite la solution éthérée par de l'acide chlorhydrique dilué qui s'empare de la benzoylpseadoscopine. La solution acide concentrée est décomposée par CO^3K^2 en poudre et la base est reextraite à l'éther d'où elle cristallise. On obtient ainsi 0gr,25 de cristaux blancs, fondant à 142°, moyennement solubles dans l'éther.

Le chlorhydrate, $C^8H^{12}O^2N$ C^7H^5O HCl, neutre, s'obtient facilement à l'état cristallisé de l'acétone. Il fond à 216°.

Analyse. — Subst., 0gr,1354, AgCl 0gr,066; Cl 0/0, 12,17. — Calculé : Cl 0/0, 12,05.

Le chloraurate, $C^{15}H^{17}O^3N$ HCl $AuCl^3$, assez soluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool absolu en aiguilles jaunes et fond à 220°.

Le picrate, $C^{15}H^{17}O^{3}N$ $C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}OH$, très peu soluble dans l'alcool, se présente en aiguilles fondant à 204°.

Pseudoscopolamine.

L'éthérification de la pseudoscopine par l'acide *l*-tropique. suivant le procédé de Ladenburg, ne nous a donné aucun résultat, à cause de la polymérisation de cet acide dès qu'on le chauffe, comme l'avait déjà remarqué Hess à propos de la scopoline.

Nous avons alors cherché à réaliser cette éthérification en partant du chlorure d'acétyltropyle, suivant le procédé indiqué par Wolffenstein pour la préparation de l'atropine (8).

2 gr. de chlorure d'acétyltropyle furent chauffés 30 min. au B.-M. avec 1gr,2 de chlorhydrate de pseudoscopine bien sec. La condensation s'opère rapidement; l'acide chlorhydrique se dégage abondamment. Lorsque ce dégagement faiblit, on neutralise le produit de la condensation par $CO^{3}NaH$ en léger excès, et on l'extrait à l'éther. On lave cet éther avec quelques gouttes d'eau, on le sèche et le distille. L'acétyltropylpseudoscopine reste comme huile, ne présentant aucune tendance à la cristallisation.

Nous l'avons neutralisée par HCl normal et abandonnée jusqu'au lendemain à la température ambiante en solution légèrement chlorhydrique. Le groupement acétyle se saponifie dans ces conditions et, après alcalinisation par $CO^{3}Na^{2}$, on extrait à l'éther une base, la tropyl-ψ-scopine ou ψ-scopolamine, huileuse, très peu soluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques, déviant légèrement à gauche le plan de polarisation, et dont nous n'avons pu préparer aucun sel à l'état cristallisé. Par saponification, cette huile régénère la pseudoscopine et l'acide tropique.

Action de $SO^{3}HCl$ sur la pseudoscopine.

0gr,8 de pseudoscopine soigneusement desséchée furent ajoutés, par petites portions et en agitant constamment, à 5 cc. de chlorhydrine sulfurique, refroidie extérieurement à —5°. La solution devient brune; on l'abandonne quelques heures à la température ambiante et on la verse ensuite goutte à goutte sur de la glace pulvérisée. Le liquide est alors traité par du sulfate d'argent en poudre, le chlorure d'argent, est éliminé par filtration, et l'excès d'argent précipité dans le filtrat par un courant de $H^{2}S$. On filtre à nouveau et on élimine de la solution tous les ions SO^{4--} d'abord par du carbonate de baryum fraîchement précipité, et, finalement, en équilibrant très exactement la solution avec une solution diluée de baryte et de l'acide sulfurique décinormal.

On filtre à la trompe et on évapore la solution à siccité dans le vide sulfurique à froid. Il reste une masse brunâtre qu'on lave avec un peu d'alcool absolu. Ce dernier laisse la majeure partie sous forme d'une poudre peu colorée, qu'on dissout dans très peu d'eau froide.

Abandonnée à l'évaporation spontanée, la solution dépose de petites aiguilles très blanches, fondant au-dessus de 300°. Elles sont insolubles dans l'alcool fort, mais très solubles dans l'eau et

(8) WOLFFENSTEIN et MAMLOCK; *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 723.

possèdent une réaction acide au tournesol. Les solutions aqueuses ne précipitent pas directement par le chlorure de baryum, mais dès qu'on les chauffe en milieu chlorhydrique concentré.

Ce corps qui est l'éther sulfurique de la pseudoscopine, $C^8H^{12}O^2N$ SO^3H, est isomère de l'éther sulfurique de la scopoline, de point de fusion supérieur à 280°, décrit par Gadamer et par Steffens.

Analyse. — 0gr,082 saponifiés par ébullition prolongée en solution chlorhydrique concentrée en présence de $BaCl^2$ ont donné 0gr,081 de $BaSO^4$, ce qui correspond bien à un éther monosulfurique de pseudoscopine (calculé pour $C^8H^{12}O^2N$ SO^3H : 0gr,081). Nous avons facilement isolé des eaux-mères de la saponification la pseudoscopine régénérée, fondant à 126° (chlorhydrate 257°).

Au cours de cette éthérification de la pseudoscopine par la chlorhydrine sulfurique nous n'avons pu révéler la moindre trace d'aucun autre produit à point de fusion plus bas.

Action de l'isocyanate de phényle sur la scopoline et la pseudoscopine.

Ayant eu en vue dans nos expériences d'obtenir des diuréthanes, nous avons toujours fait agir sur une molécule de base au moins deux molécules d'isocyanate.

0gr,78 de pseudoscopine en solution benzénique furent traités par 1gr,5 d'isocyanate de phényle, également en solution dans le benzène, en tube scellé à 100°. Il se forme rapidement un dépôt cristallin ; ces cristaux, essorés, sont presque insolubles dans l'éther, très peu dans l'alcool. On les sépare de la diphénylurée qui se forme en grande quantité, en les dissolvant dans l'eau acidulée d'où on les reprécipite par CO^3Na^2. Ils cristallisent dans l'alcool dilué en prismes fondant à 229°.

Leurs solutions sont complètement neutres au tournesol. Ils donnent cependant des sels, et notamment un chlorhydrate, $C^{15}H^{18}O^3N^2HCl$, qui est acide à cet indicateur cristallisant dans un mélange d'alcool et d'acétone et fondant à 214°.

Analyse. — Subst., 0gr,386 HCl. — Trouvé 12 cc. N/10, Cl 0/0, 8,50. — Calculé pour une monouréthane $C^{15}H^{18}O^3N^2HCl$: Cl 0/0, 8,48.

Ce chlorhydrate donne avec $AuCl^3$ un chloraurate bien cristallisé, peu soluble dans l'eau, fondant à 210°.

Par saponification de cette uréthane on régénère facilement la pseudoscopine.

La scopoline fut traitée dans les mêmes conditions par deux parties d'isocyanate de phényle. On n'observe dans ce cas aucune cristallisation dans le tube autre que celle de la diphénylurée, qu'on éloigne par filtration à la trompe. Le filtrat évaporé laisse l'uréthane sous forme d'un résidu vitreux, très soluble dans tous les solvants organiques. Cette uréthane est alcaline au tournesol et donne des sels neutres. Nous en avons préparé le chlorhydrate, $C^{15}H^{18}O^3N^2HCl$, isomère du précédent. Par saponification elle régénère la scopoline, et, comme l'indique également l'analyse de son chlorhydrate, correspond à une monouréthane.

Analyse. — Subst., 0gr,741 HCl. — Trouvé 23,6 décinormal, Cl 0/0, 8,78. — Calculé pour $C^{15}H^{18}O^3N^2HCl$: Cl 0/0, 8,50.

La scopolamine donne également une monouréthane (le groupement alcoolique de la copule tropique), huileuse, alcaline au tournesol, soluble dans les solvants organiques.

Action de Na sur la scopoline et la pseudoscopine.

L'action du sodium sur la scopoline ou la pseudoscopine en solution dans le xylène anhydre ne nous a pas conduit, comme nous l'espérions, à la préparation des deux alcoolates sodés. En effet Na est resté sans action sur une solution de 5 0/0 de pseudoscopine dans le xylène pendant 10 h. à l'ébullition.

Si d'autre part on fait bouillir à reflux une solution d'un gramme de scopoline dans du xylène anhydre (*) avec 0gr,2 de sodium, on voit la solution se troubler, se colorer assez fortement en rouge, puis laisser déposer un précipité cristallin, rougeâtre, qui augmente peu à peu.

Après 8 heures d'ébullition, on laisse refroidir la solution xylénique, on la filtre ensuite et le précipité recueilli est séché et pesé. Nous avons ainsi obtenu 0gr,3 de scopolinate de sodium.

La solution xylénique est distillée de son côté, il passe avec le solvant un peu de base entraînée. Lorsqu'il ne reste plus dans le ballon que 2-3 cc. de solution, on ajoute de l'éther anhydre qui provoque le dépôt d'une nouvelle petite quantité de précipité rougeâtre (0gr,12).

Le sodium inattaqué pesait environ 0gr,10.

L'éther filtré du précipité sodique, très alcalin, donne, après lavage par 4 cc. de HCl normal, 0gr,7 de chlorhydrate de scopoline régénéré.

D'autre part la totalité des sels sodiques additionnés de quelque gouttes d'eau cède encore à l'éther 0gr,15 de scopoline. Traitée pa Cl la solution aqueuse donne, à côté d'un peu de goudron, 0gr,21 de NaCl.

On ne trouve donc pas grande concordance entre ces résultats numériques : il y a évidemment formation d'un scopolinate de soude, mais d'une façon partielle, et ce dérivé sodé, très instable se décompose avec la plus grande facilité.

RÉSUMÉ

A. — La pseudoscopine, contrairement à la scopoline

1° Se dégrade, par oxydation acide, en NH^2CH^3 et 1-3-$C^6H^4(OH)CHO$, et, par oxydation alcaline, en nor-ψ-scopine ;

2° Ne donne pas de sel sodé, et fournit une monouréthane neutre au tournesol. Ces divergences infirment l'hypothèse d'une simple stéréoisomérie géométrique de ces deux bases.

B. — La pseudoscopine se transforme partiellement en scopoline sous l'action de SO^4H^2 à chaud.

C. — Elle donne une série de pseudoscopéines : éthers *o*-benzoyle, *o*-tropyle et *o*-sulfurique, tous différents de leurs isomères scopoliques.

(*) Le xylène est, à cet effet, préalablement traité par SO^4H^2 concentré, puis lavé à la soude, agité avec une solution de permanganate de potassium, desséché sur carbonate de potassium et distillé sur sodium.

N° 61. — Sur le dépôt électrolytique de traces métalliques et leur caractérisation par l'analyse spectrale; par MM. Edmond BAYLE et Lucien AMY.

(12.3.1928.)

L'emploi des spectres de flammes en analyse chimique, imaginé par Kirchoff et Bunsen, ne convenait guère qu'aux métaux alcalins ou alcalino-terreux, au bore et au cuivre. L'analyse spectrale n'est devenue une méthode courante de laboratoire que depuis les travaux de Lecoq de Boisbaudran. de A. de Gramont et d'Urbain. Ces savants, par l'emploi de la flamme oxyacétylénique de l'arc et surtout de l'étincelle électrique, ont étendu ce procédé à tous les métaux.

La sensibilité de l'analyse spectrale par l'examen des raies ultimes de de Grammont est variable avec le métal employé ; elle est, en général, comprise entre 1/10 et le 1/100 de milligramme (10^{-4} à 10^{-5} gr.). D'autre part, Walter Hartley et Henry Moss [1] ont indiqué la quantité minimum de substance mise en jeu dans l'obtention des mêmes raies ultimes. Elle est de beaucoup inférieure à ces limites.

En généralisant la méthode employée par Jolibois et Bonnet [2] pour la recherche de l'or, nous avons déjà indiqué [3] qu'en déposant le métal à rechercher, par électrolyse, sur l'une des électrodes, on pouvait augmenter considérablement la sensibilité de la méthode ordinaire, atteindre et même dépasser les limites indiquées par Walter Hartley et Henry Moss.

Le but de ce travail est de préciser la technique employée et d'indiquer les résultats obtenus.

MODE OPÉRATOIRE.

Dépôt électrolytique. — Jolibois et Bonnet électrolysent une solution diluée d'un sel d'or en employant une anode de platine et une cathode constituée par deux baguettes de bismuth accolées et plongeant à peine dans la solution. L'intensité du courant est de 0a,005 et l'opération dure 6 heures.

Lorsque l'on cherche à faire effleurer la surface d'une solution aqueuse par une tige métallique, la partie mouillée est toujours assez étendue parce que le liquide s'élève par capillarité. Cet effet est naturellement exagéré avec deux tiges accolées, ce qui explique que par la technique de MM. Jolibois et Bonnet, le dépôt électrolytique est trop étendu pour être entièrement utilisé lors de la production de l'étincelle. D'autre part, il est plus facile de régler la position de cette étincelle si le dépôt métallique ne se produit que sur une seule électrode.

Technique proposée.

Nous employons une cathode simple. Elle plonge jusqu'au fond de la solution à électrolyser conservée dans un tube à essai. La partie située dans le liquide est isolée, seule l'extrémité sur laquelle

s'effectue le dépôt métallique reste à nu. Cette modification nous permet de faire bouillir le liquide, ce qui favorise beaucoup l'électrolyse et permet d'augmenter l'intensité du courant.

Toutes ces modifications : ébullition, agitation du liquide, courant plus intense, permettent de réduire l'électrolyse à moins de une heure.

Appareil. — Nous effectuons l'électrolyse dans un appareil qui est une modification de celui de Pregl [4].

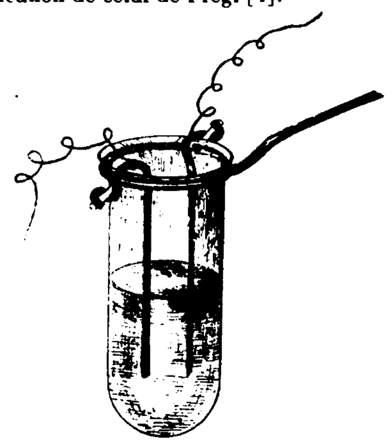


Figure. 1

Cet appareil est en cuivre nickelé, ce qui interdit la recherche du cuivre et du nickel et rend difficile son nettoyage. Notre appareil est entièrement en verre. Il se compose d'une baguette terminée par un anneau. Deux petits crochets soudés latéralement supportent les électrodes. L'anneau soutient un tube à essai en verre dans lequel s'effectue l'électrolyse. Les fils servant à amener le courant sont en cuivre pur. Dans le cas de la recherche du cuivre, ils sont en fil de clavecin. La liaison avec les électrodes se fait par contact direct et non par du mercure comme dans l'appareil de Pregl. Ce mercure pourrait apporter des éléments étrangers.

Anode. — C'est un fil de platine. Celui-ci n'est pas absolument pur. Nous y avons retrouvé du cuivre, du zinc et du bismuth. Des expériences à blanc nous ont montré que ses impuretés ne se dissolvaient pas, non plus que le platine. Cette anode n'introduit pas de causes d'erreur.

La cathode est soit en cuivre, soit en zinc.

Cathode en cuivre. — Le fil émaillé du commerce d'épaisseur 10 dixièmes de mm. convient parfaitement pour la recherche de la plupart des corps. Sans être rigoureusement pur, il renferme assez peu d'impuretés pour que celles-ci n'apparaissent pas avec un temps de pose de 5 à 10 secondes. Nous mettons à nu l'une des

extrémités afin d'assurer le contact avec le fil amenant le courant et coupons l'autre extrémité avec des pinces. C'est sur cette surface ainsi mise à nu que se produit le dépôt.

Pour la recherche du fer, cette extrémité est trempée une ou deux minutes dans l'acide azotique pur. Sans cette précaution il reste toujours des traces de fer provenant des pinces coupantes. Il est impossible de casser le fil simplement en le tordant; l'émail se détache par écailles et la surface mise à nu est trop grande.

Cathode en zinc. — Nous l'employons pour la recherche du cuivre. Elle comporte une aiguille de zinc attachée à du fil de clavecin. Il est impossible de souder les deux parties de l'électrode sans risquer d'introduire du cuivre, un simple contact suffit d'ailleurs à assurer le passage du courant.

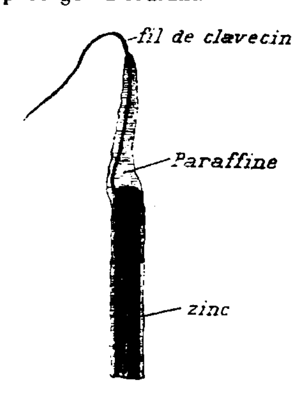


Figure. 2

Le zinc employé doit être rigoureusement exempt de cuivre. L'analyse spectrale courante n'est pas suffisante pour la vérification de sa pureté : les échantillons ne sont jamais tout à fait homogènes et les extrémités des aiguilles ou les bords des morceaux coulés sous l'eau sont plus purs que le reste de la masse. Nous indiquons plus loin une méthode permettant de déceler une partie de cuivre pour 15.000.000 de zinc. Tous les échantillons que nous avons pu nous procurer même le « zinc pur distillé exempt de fer et d'arsenic » renfermaient du cuivre. Nous avons redistillé ce zinc dans une cornue de biscuit chauffé au moyen d'un four électrique. Les vapeurs sont recueillies et condensées dans un tube en quartz ; enfin, le zinc est transformé en aiguilles par fusion et aspiration dans des tubes de verre. Afin d'obtenir des aiguilles pleines et homogènes, nous dégraissons les tubes à l'éther et nous les lavons dans l'acide azotique au dixième.

Nos aiguilles ont deux à trois centimètres de long et 2 millimètres de diamètre.

L'ensemble, fil de clavecin et aiguilles de zinc est isolé en le plongeant dans de la paraffine fondue très pure et conservée sous acide azotique. L'extrémité de la partie plongeant dans le liquide est mise à nu au moment de l'emploi au moyen d'un morceau de de verre coupant.

Toutes ces opérations doivent être effectuées avec le plus grand soin pour éviter l'apport de poussières métalliques surtout dans le cas de la recherche du cuivre.

Nature du bain électrolytique. — La nature du bain à employer, pour effectuer l'électrolyse, varie avec le métal à déposer. Il existe en général plusieurs milieux pour chaque métal et l'on peut, par un choix approprié des conditions de l'électrolyse, séparer deux métaux ou les déposer simultanément.

La recherche de traces de métaux usuels dans un mélange de sels alcalins et alcalino-terreux étant l'application la plus fréquente de notre méthode, nous indiquons une série de milieux permettant de déposer le plus grand nombre possible de métaux en une seule opération.

L'or, l'argent, le cuivre se déposent facilement en milieu acide, de préférence légèrement azotique.

Le plomb, l'antimoine. le chrome, le manganèse, le cobalt et, à un moindre degré, le nickel, ont tendance à se déposer en partie à l'anode sous forme de bioxyde. Le fer peut également être entraîné sans doute à un état d'oxydation très élevée [**5, 59**]. Le dépôt du plomb à l'anode est total en milieu azotique.

Pour déposer ces métaux, sans perte à la cathode, il faut ajouter un réducteur. Suivant la technique indiquée par Schoch et Brown [**6**], pour le plomb et l'antimoine, nous employons le chlorhydrate d'hydroxylamine.

Pour ces deux métaux, la solution doit être acide. Nous ajoutons 5 0/0 de chlorhydrate d'hydroxylamine à une solution d'acide chlorhydrique (1).

Une solution trop concentrée en acide chlorhydrique attaquerait l'anode en platine.

Les autres métaux peuvent se déposer simultanément en se plaçant en milieu alcalin. Pour empêcher la précipitation de l'oxyde de zinc, Hollard et Bertiaud le font entrer dans une combinaison complexe avec l'acide citrique ou un cyanure [**5, 59**]. La solubilité de l'oxyde de zinc dans l'ammoniaque permet, au moins pour le dépôt de petites quantités, de supprimer ces adjuvants. Nous employons la technique indiquée par ces auteurs pour déposer le nickel et le cobalt : un bain d'ammoniaque et de sulfate d'ammoniaque [**5,60**].

Hollard et Bertiaud [**5, 59**] indiquent que le dosage du manganèse est impossible parce que l'on ne peut pas laver le dépôt ; le manganèse métallique décompose l'eau. Comme dans notre technique, nous avons supprimé cette opération, le dépôt du manganèse est possible. Nous employons le même bain que pour la recherche du zinc, du cobalt et du nickel. La présence de sulfate d'ammo-

(1) Le chlorure de plomb est peu soluble à froid.

niaque, accessoire pour la recherche de ces métaux, est indispensable pour le manganèse afin d'empêcher la précipitation de l'oxyde de manganèse par l'ammoniaque.

Nous avons réalisé une technique permettant de déposer le chrome dans les mêmes conditions.

Il existe plusieurs séries de sels de sesquioxyde de chrome dans lesquels le chrome est à l'état de complexes plus ou moins stables. Afin d'obtenir un composé ionisable et soluble dans un excès d'ammoniaque, nous opérons comme il suit :

Nous partons d'une solution diluée d'acide chromique, nous acidulons légèrement et nous portons à l'ébullition. Nous réduisons par un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine, neutralisons et alcalinisons à l'ammoniaque (2).

On voit que lors du dépôt de l'argent et de l'or, une partie des métaux donnant des peroxydes Mn, Cr, Co, Ni, Pb et Fe, se déposent à l'anode, il faut donc séparer ces deux opérations.

Pour une recherche systématique, nous opérons de la façon suivante :

Le composé à examiner est calciné avec NO^3K et divisé en deux parts.

La 1re partie reprise par l'acide azotique est électrolysée une heure, Au et Ag se déposent.

La 2e partie reprise par HCl est portée à l'ébullition et réduite par addition d'un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine, le chrome et le manganèse passent à l'état de sels chromiques et manganeux. Nous électrolysons une heure pour déposer le plomb et l'antimoine, puis alcalisons fortement à l'ammoniaque et électrolysons encore une heure. Le zinc, le nickel, le cobalt, le manganèse et le chrome se déposent à leur tour.

Si dans la seconde opération, le plomb est absent ou qu'il y en ait moins de 1 à 2 milligrammes, et qu'il puisse y avoir de l'antimoine, il faut recommencer la recherche de ce dernier métal après addition de plomb.

Nous préférons rechercher le fer séparément, cette recherche est très délicate à cause de l'extrême diffusion de ce métal. Suivant la technique de Hollard et Bertiaud [**5**, **59**], nous ajoutons 5 0/0 d'acide citrique, mais comme pour la recherche de traces de métal, il y a un très gros excès d'acide citrique il est inutile d'ajouter de l'anhydride sulfureux.

Nous n'avons pu nous procurer d'acide citrique exempt de fer. Afin d'éviter une purification longue et fastidieuse, nous avons utilisé le jus de citron. Nous avons vérifié par des expériences à blanc que ce jus ne renfermait pas de fer déposable dans ces conditions (3).

(2) Si la teneur en chrome dépasse 1 0/0, la solution ammoniacale est rose. Le complexe appartient probablement à la série roséo. En tous cas, la solution ne se conserve pas, le sesquioxyde de chrome précipite en quelques heures et le chrome ne se dépose plus par électrolyse.

(3) Le jus de citron peut renfermer du fer, mais à l'état de combinaison organique non ionisable.

Pour extraire ce jus, nous nettoyons soigneusement un citron et nous faisons éclater le fruit par simple pression.

Comme réactifs à utiliser pour la recherche du fer, nous utilisons de l'acide azotique, que nous redistillons 3 fois, pour détruire les matières organiques, de l'ammoniaque et de l'eau distillée que nous redistillons 2 fois dans un appareil entièrement en Pyrex.

Le cuivre doit se déposer à part sur cathode de zinc.

Il est commode d'effectuer l'électrolyse sur 2 ou 3 cc. de liquide.

L'intensité du courant est d'environ $0^a,05$, ou $0^a,10$, suivant que nous opérons à froid ou à chaud. Cela correspond à une densité de courant de $1^a,5$ à 3^a par cm^2, ce qui est très élevé. La très petite quantité de matière à déposer permet des densités aussi intenses. Si le métal à électrolyser était en quantité assez élevée, quelques dixièmes de mg., par exemple, la qualité du dépôt importerait peu, il pourrait être poreux et entraîner des particules liquides sans inconvénient, puisque l'on n'effectue pas de dosage.

L'électrolyse dure 3/4 d'heure à une heure, en opérant à l'ébullition, 2 ou 3 heures en opérant à froid Ce temps est largement suffisant pour déposer tout le mé al s'il y en a très peu. D'ailleurs, s'il y en a des quantités importantes, il suffit d'en déposer une partie pour que le spectre de l'étincelle donne ses raies caractéristiques.

Il est beaucoup moins pratique d'opérer à froid. On y est obligé dans certains cas, pour la recherche du cuivre, par exemple parce que l'on ne peut pas chauffer le tube à essai avec un bec Bunsen dont la flamme entraîne toujours du cuivre provenant du bec.

Production des spectres. — L'étincelle est produite par un éclateur de Baudoin alimenté par du courant alternatif à 42 périodes par seconde. La différence de potentiel aux bornes du primaire est de 110 volts, aux bornes du secondaire d'environ 20000 volts. La fréquence de 10^6 par seconde, ce qui correspond à une longueur d'onde de 300 m.

Le spectrographe est l'appareil de Féry, nous réglons la largeur de la fente à 5/100 de mm.

Nous utilisons des plaques Lumière « Sigma » extra-minces.

Sur la même plaque photographique, nous prenons 4 spectres.

Le premier en faisant jaillir l'étincelle entre l'extrémité non utilisée de la cathode et un morceau du même métal. Ce spectre sert à contrôler la pureté du métal et à connaître les raies propres au support.

Le deuxième est celui où nous recherchons les métaux déposés. Nous retournons la cathode sans toucher à l'autre électrode. L'étincelle se produit à la même place, on peut la photographier pendant toute sa durée et utiliser tout le dépôt.

Le troisième spectre est celui du métal à rechercher, il simplifie les recherches.

Enfin, le quatrième est celui du fer, il sert à évaluer les longueurs d'onde.

Le temps de pose des deux premiers spectres est le même, soit 10 secondes en général. Avec un temps inférieur, le dépôt risquerait de ne pas être entièrement utilisé ; avec un temps supérieur, le

spectre continu serait plus intense, le contraste diminuerait, la sensibilité serait moindre.

Pour la recherche du plomb, on peut employer le cuivre, mais il faut abaisser le temps de pose à 5 secondes. Le cuivre renferme, en effet, toujours des traces de plomb [7], avec un temps de pose de 10 secondes, les fils de cuivre dont nous nous servons donnent encore les raies 2833,12; 3683,64 et 4058,00 U. Å. Avec 5 secondes de pose, ces raies ne sont plus visibles.

On sait que l'atmosphère des laboratoires renferme toujours des poussières ferrugineuses et que les flammes des becs Bunsen entraînent du cuivre. Nous avons constaté que, lorsque l'on distille du zinc ou même lorsqu'on fait simplement jaillir une étincelle entre deux électrodes de ce métal, l'atmosphère renfermait des poussières d'oxyde de zinc susceptible de troubler les expériences. L'appareil à électrolyse doit donc être mis à l'abri de ces poussières. Nous l'enfermons dans une boîte close.

Pour les mêmes raisons, notre spectographe se trouve dans une pièce où l'on n'allume pas de bec Bunsen les jours où nous recherchons le cuivre. Pour faire deux recherches de zinc de suite, il ne faut pas projeter le 3e spectre (spectre du zinc pur) de crainte d'empoisonner l'atmosphère de ZnO.

Sensibilité de la méthode.

La sensibilité est indépendante des conditions du dépôt électrolytique si un seul métal se dépose à la fois.

Il n'en est plus de même lorsque plusieurs métaux se déposent simultanément. Negresco [8] a montré que la présence de 10 0/0 de manganèse dans un alliage renfermant 1 0/0 d'aluminium suffisait pour empêcher l'apparition des raies de ce dernier métal. Nous verrons plus loin l'influence du plomb dans la sensibilité de la méthode pour la recherche de l'antimoine.

La nature du support a également une grande influence. Les résultats que nous indiquons ne sont donc valables, sauf indication contraire, que lorsque le métal se dépose seul sur électrode de cuivre.

Pour chaque métal, nous indiquons les raies apparaissant pour les diverses concentrations, ce qui permet, dans certains cas, d'avoir une idée très approximative de la quantité de métal déposé (d'après le nombre et l'intensité des raies visibles).

L'intensité est donnée très approximativement et avec une unité arbitraire : 1 est une raie à peine visible, 2 une raie faible, etc. Enfin, nous indiquons par un ? les raies qui sont tantôt visibles, tantôt ne le sont pas, d'un cliché à l'autre.

Or. — Tableau I. — Ces résultats sont identiques à ceux que MM. Jolibois et Bonnet ont obtenus par l'emploi de baguettes de bismuth.

Parmi les réactions chimiques caractéristiques les plus sensibles citons :

La coloration pourpre de la perle au métaphosphate, ou au borax [9], permettant de déceler 3×10^{-8} gr. et la coloration d'une

TABLEAU I.

U. Å	10^{-5} gr.	10^{-6} gr.
2428,05	1	0
2676,04	2	1

floche de soie par de l'or colloïdal et son examen au microscope [**10**] permettant de déceler 10^{-9} gr.

Argent. — Il existe une raie de cuivre de longueur d'onde 3279,92 et une autre de longueur d'onde voisine de 3.384 V.Å, ce qui oblige avec électrode de cuivre (tableau II) à resserrer la fente du spectrographe de Fery à 3/100 de mm.

TABLEAU II.

Dépôt sur fil de cuivre.

U Å	10^{-5} gr.	10^{-6} gr.	10^{-7} gr.	10^{-8} gr.
2331,48	2	0	0	0
2358,95	1	0	0	0
2411,49	2	0	0	0
2413,31	4	0	0	0
2437,89	4	0	0	0
2873,73	1	0	0	0
3280,81	4	1	0	0
3383,03	5	2	1	1

Avec les aiguilles de zinc (tableau III) la raie 3282,49 du zinc est diffuse et masque la raie 3280,81 de l'argent même avec une fente de 3/100 de mm.

W. Hartley et H. Moss [**1**] obtiennent les raies 2447,9 et 2413,3 avec $3,3 \times 10^{-8}$ gr.

De Gramont [*7*] indique comme raies ultimes, les raies 3383,0 et 3280,8.

Parmi les réactions chimiques caractéristiques les plus sensibles citons :

La perle au borax permettant de déceler 2×10^{-7} gr. d'argent, et les précipités caractéristiques avec RbCl et CsCl que l'on examine au microscope et qui permettent de déceler 10^{-8} gr.

TABLEAU III.

Dépôt sur aiguilles de zinc.

U. Å	10^{-6} gr.	10^{-7} gr.	U. Å	10^{-6} gr.	10^{-7} gr.
2331,48	0	0	2437,89	0	0
2358,95	0	0	2873,73	0	0
2411,49	?	0	3280,81	»	»
2413,31	0	0	3383,03	2	?

Plomb. — Tableau IV. — Hartley et Moss indiquent pour 1,87 $\times$ 10^{-7} gr. les raies suivantes : 4387,3-4058,0-4045,2-3740,1-3683,6-3639,7-3572,9-3802,1-2614,3.

TABLEAU IV.

U. Å	10^{-5} gr.	10^{-6} gr.	10^{-7} gr.	10^{-8} gr.	10^{-9} gr.	10^{-10} gr.
2614,29	4	3	2	1	1	0
2663,22	1	?	0	0	0	0
2802,10	4	4	3	1	1	0
2833,12	4	4	3	2	1	0
2873,42	1	1	1	0	0	0
3573,03	1	1	1	0	0	0
3639,72	4	4	3	3	3	0
3671,80	4	4	3	3	3	1
3683,64	4	4	3	3	3	?
4058,00	4	4	4	4	?	0

De Gramont indique comme raies ultimes 4058,0-3683,6.

Parmi les réactions chimiques caractéristiques les plus sensibles, citons : la coloration bleue en milieu acétique provenant de la transformation de la base tétraminée du diphénylméthane $CH^2[C^6H^4N(CH^3)^2]^2$ en l'hydrol $CHOH[C^6H^4N(CH^3)^2]^2$ (sensibilité 2×10^{-7}) [**17**] le précipité donné par le sulfite de soude (sensibilité 5×10^{-8}) [**12**].

TABLEAU V.

U. Å	10^{-3} gr.	10^{-4} gr.	U. Å	10^{-3} gr.	10^{-4} gr.
2528,62	2	1	2790,50	2	0
2598,17	2	1	3030,01	0	0
2669,71	1	0	3504,80	1	1
2670,81	1	0	»	»	»

Antimoine. — Tableau V. — La sensibilité est très faible. La volatilité de l'antimoine est certainement en cause. En faisant jaillir entre deux électrodes d'antimoine distantes de 2 mm. une étincelle pendant 1 m.. la perte de substance est de 12 mgr.; elle est de $0^{mgr},5$ pour le cuivre dans les mêmes conditions. Voulant vérifier que la volatilité était bien la cause de la faible sensibilité, nous avons déposé l'antimoine en même temps qu'un autre métal. Mais comme nous l'avons déjà indiqué, la présence d'un autre métal peut modifier cette sensibilité pour des raisons tout à fait différentes; nous avons donc déposé du cuivre (tableau VI).

TABLEAU VI.

Dépôt simultané de 2×10^{-3} gr. de cuivre.

U. Å	10^{-4} gr.	U. Å	10^{-4} gr.
2528,62	2	2790,50	3
2598,17	2	3030,01	1
2669,71	0	3504,80	2
2670,81	0	»	»

La sensibilité est nettement augmentée; elle reste encore très faible. Nous avons essayé avec succès de remplacer le dépôt du cuivre par un dépôt de plomb, toujours sur fil de cuivre (tableau VII).

La sensibilité est encore meilleure. Il serait intéressant de reprendre ces essais avec dépôt sur fil de plomb exempt d'antimoine, ce que nous n'avons pu nous procurer jusqu'ici.

Les raies ultimes indiquées par de Gramont ont pour longueur d'onde 2598,2 et 2528,6.

TABLEAU VII.

Dépôt simultané de 3 milligr. de Pb.

U. Å	10^{-4} gr.	10^{-5} gr.	10^{-6} gr.
2528,62	3	2	0
2598,17	3	2	0
2669,71	2	1	0
2670,81	1	1	0
2790,50	4	3	1
3030,01	3	2	1
3504,80	3	2	0

Cuivre. — Tableau VIII. — Le zinc possède une raie très diffuse de longueur d'onde 3282,49, elle empêche l'observation de la raie 3274,08 du cuivre lorsque celle-ci est peu intense.

W. Hartley et H. Moss indiquent la raie 3247,66 pour 3×10^{-7} gr.

De Gramont, les raies 3274,1 et 3247,7 comme raies ultimes.

Parmi les réactions chimiques caractéristiques les plus sensibles, citons :

La réaction au moyen de l'ac. 1.2-diaminoanthraquinone-3-sulfonique [**13**] et l'action catalytique sur la transformation des thiosulfites et dithiouates par les sels ferriques [**14**] (sensibilité 2×10^{-7} gr.).

La coloration bleu foncé de l'hématoxyline [**15**] (sensibilité 10^{-9} gr.).

TABLEAU VIII.

Dépôt sur aiguilles de zinc.

U. Å	10^{-6} gr.	10^{-7} gr.
3247,66	3	1
3274,08	3	»

Cobalt. — Tableau IX. — Pour 10^{-5} gr., nous n'indiquons que les raies les plus intenses.

Les raies 2587,32-3845,65-3874,10-3894,20-3995,53 et 4118,94, coïncidant avec des raies du cuivre ne peuvent être observées que lorsqu'elles sont très intenses.

TABLEAU IX.

U. Å	10^{-5} gr.	10^{-6} gr.	10^{-7} gr.	U. Å	10^{-5} gr.	10^{-6} gr.	10^{-7} gr.
2359,45	2	1	0	2542,03	3	2	0
2363,87	3	2	0	2546,83	2	1	0
2378,68	3	3	0	2554,51	2	1	0
2381,84	3	3	0	2564,13	3	3	0
2383,55	3	3	0	2580,41	4	4	1
2386,44	2	1	0	2582,33	3	2	0
2389,01	4	4	1	2587,32	2	"	0
2394,60	3	2	1	2603,85	2	1	0
2397,49	2	1	0	2663,65	2	1	0
2407,76	2	1	0	3502,46	2	1	0
2408,50	2	1	0	3559,69	2	2	0
2408,90	2	1	0	3845,65	"	"	"
2519,91	2	1	0	3874,10	"	"	"
2528,70	3	3	0	3894,26	4	"	"

Hartley et H. Moss indiquent 7×10^{-6} la quantité minimum avec les raies 3587,3-3569,5-3529,3-3502,4-3453,6-3412,8-3405,3-2587,2-2582,3-2580,4-2564,2.

De Gramont indique comme raies ultimes 2389,0 et 2378,7.

Parmi les réactions chimiques spécifiques les plus sensibles, citons :

La coloration bleue avec l'acide 1.2-diaminoanthraquinone-3-sulfonique [**16**] et la coloration verte du salicydocobaltamine [**17**] (sensibilité 2×10^{-7}).

Nickel. — Tableau X. — Les raies ultimes indiquées par de Gramont ont pour longueur d'onde 3415,0-2416,2-2316,1 et 2303,1.

Parmi les réactions chimiques caractéristiques les plus sensibles, citons la coloration rose de la diméthylglyoxime et le précipité caractéristique que donne l'α-benzile-dioxime [**18**] (sensibilité 2×10^{-6}).

TABLEAU X.

U. Å	5 × 10⁻⁶ gr.	5 × 10⁻⁷ gr.	U. Å	5 × 10⁻⁶ gr.	5 × 10⁻⁷ gr.
2394,68	4	2	3393,46	2	0
2416,21	4	1	3414,91	4	0
2437,98	2	0	3437,42	3	1
2511,00	4	0	3446,41	3	0
3002,65	4	2	3458,62	4	2
3003,76	1	0	3461,84	4	1
3012,14	3	0	3472,71	?	0
3038,09	1	0	3493,13	4	0
3050,99	3	1	3510,52	2	?
3054,46	1	1	3514,13	4	1
3057,79	1	1	3566,55	3	0
3102,70	4	1	3619,54	4	2
3233,05	1	0	»	»	»

Fer. — Tableau XI. — Pour 10^{-5} gr., nous n'avons pas marqué les raies égales à 1.

Les raies 2395,53 et 2395,74 ne peuvent être séparées avec notre spectrographe lorsque la largeur de la fente est de 5/100 de mm.

Il en est de même des raies 2631,44 et 2631,70.

W. Hartley et H. Moss indiquent les raies 2753,4-2744,4-2741,1-2746,6-2743,2-2739,6-2628,4-2625,8-2599,5 et 2598,5 pour 3×10^{-7} gr. de fer.

De Gramont indique comme raies ultimes 2755,8-2749,4-2739,7-2395,7 et 2382,1.

Parmi les réactions chimiques du fer, citons la coloration rouge au sulfocyanate et la coloration rouge des sels ferreux à la diméthylglyoxime [**19**] (sensibilité 5×10^{-8}).

TABLEAU XI.

U. Å	10^{-5} gr.	10^{-6} gr.	10^{-7} gr.	U. Å	10^{-5} gr.	10^{-6} gr.	10^{-7} gr.
2332,90	3	0	0	2504,00	2	1	0
2338,10	3	0	0	2511,95	4	0	0
2343,59	4	0	0	2533,76	3	0	0
2359,23	3	0	0	2534,57	2	0	0
2364,93	3	0	0	2536,93	4	0	0
2373,83	3	0	0	2546,81	2	0	0
2382,17	8	3	1	2562,65	7	1	0
2388,71	5	0	0	2563,60	5	0	0
2395,53 }	8	3	1	2570,98	2	0	0
2395,74 }				2574,50	3	0	0
2399,35	6	1	0	2576,97	3	1	0
2405,02	7	1	0	2582,69	4	0	0
2406,75	5	0	0	2585,98	8	0	0
2410,64	5	1	0	2591,64	3	0	0
2411,19	3	1	0	2592,88	5	1	0
2413,41	4	0	0	2593,82	3	0	0
2424,25	2	0	0	2598,46	7	0	0
2428,47	2	0	0	2599,50	8	0	0
2430,21	2	0	0	2607,17	8	2	0
2432,98	2	0	0	2611,99	8	2	0
2439,40	3	0	0	2613,91	7	1	0
2480,30	2	0	0	2617,70	4	0	0
2489,98	2	0	0	2621,77	3	0	0
2493,38	7	1	0	2625,79	8	1	0
2499,01	4	0	0	2628,39	7	1	0

Tableau XI *(suite)*.

U. Å	10^{-5} gr.	10^{-6} gr.	10^{-7} gr.	U. Å	10^{-5} gr.	10^{-6} gr.	10^{-7} gr.
2631,44	9	2	0	2944,52	3	0	0
2631,70				2947,77	4	0	0
2661,76	4	0	0	2949,29	3	0	0
2684,84	4	0	0	2967,03	3	0	0
2692,69	4	0	0	2985,00	3	0	0
2711,93	2	0	0	2994,58	3	0	0
2716,29	2	0	0	3002,82	2	0	0
2727,64	6	0	0	3020,80	6	0	0
2730,02	4	0	0	3057,57	3	0	0
2739,63	9	0	0	3059,20	3	0	0
2743,28	6	1	0	3411,16	5	0	0
2746,60	5	1	0	3466,01	3	0	0
2747,08	5	0	0	3609,01	3	0	0
2749,41	9	3	1	3618,91	3	0	0
2753,40	5	0	0	3631,62	4	0	0
2755,80	9	3	1	3647,99	3	0	0
2767,60	5	0	0	3720,09	1	0	0
2779,39	3	0	0	3735,00	1	0	0
2783,80	3	0	0	3737,28	1	0	0
2831,67	3	0	0	3745,70	1	0	0
2840,79	2	0	0	3826,08	5	0	0
2873,51	2	0	0	»	»	»	»

Chrome. — Tableau XII. — Pour 1×10^{-6}, nous n'indiquons pas les raies 1.

De Gramont indique comme raies ultimes 4254,5-3605,5-3593,6 U.Å.

TABLEAU XII.

U. Å	4 × 10^{-6} gr.	6 × 10^{-7} gr.	10^{-7} gr.	3 × 10^{-8} gr.	10^{-8} gr.
2653,69	2	0	0	0	0
2658,70	3	0	0	0	0
2663,59	5	2	0	0	0
2668,83	2	0	0	0	0
2671,95	3	0	0	0	0
2672,94	2	0	0	0	0
2677,27	10	6	1	1	0
2678,88	4	1	0	0	0
2687,18	2	0	0	0	0
2693,59	2	0	0	0	0
2698,52	3	1	0	0	0
2725,69	2	1	0	0	0
2742,12	2	0	0	0	0
2746,26	3	0	0	0	0
2750,81	4	1	0	0	0
2751,96	4	1	0	0	0
2757,81	3	1	0	0	0
2759,50	2	0	0	0	0
2762,70	8	4	0	0	0
2785,82	2	0	0	0	0
2787,71	2	0	0	0	0
2792,26	3	1	0	0	0
2800,29	3	0	0	0	0
2812,12	3	1	0	0	0
2818,48	3	1	0	0	0

Tableau XII *(suite)*.

U. Å	4×10^{-6} gr.	6×10^{-7} gr.	10^{-7} gr.	3×10^{-8} gr.	10^{-8} gr.
2822,53	5	3	0	0	0
2830,63	5	3	1	1	1
2835,71	9	5	2	1	0
2843,35	8	5	1	1	0
2849,94	8	4	1	0	0
2855,75	7	3	0	0	0
2859,02	7	3	0	0	0
2861,05	4	2	0	0	0
2862,69	6	3	0	0	0
2865,22	6	3	0	0	0
2866,85	6	2	0	0	0
2867,75	4	2	0	0	0
2870,54	3	2	0	0	0
2873,60	2	2	0	0	0
2876,39	5	3	0	0	0
2880,99	2	1	0	0	0
2882,01	3	2	0	0	0
2888,85	2	0	0	0	0
2911,82	2	0	0	0	0
3197,21	4	2	0	0	0
3217,60	2	0	0	0	0
3340,00	2	0	0	0	0
3342,78	2	0	0	0	0
3358,63	2	0	0	0	0
3360,50	2	0	0	0	0

TABLEAU XII *(suite)*.

U. Å	4×10^{-6} gr.	6×10^{-7} gr.	10^{-7} gr.	3×10^{-8} gr.	10^{-8} gr.
3421,33	2	0	0	0	0
3422,89	4	1	0	0	0
3578,81	8	5	1	1	0
3593,63	7	5	»	»	»
3603,92	4	3	0	0	0
3631,76	2	0	0	0	0
4254,50	7	»	»	»	»
4289,19	4	»	»	»	»

Parmi les réactions chimiques caractéristiques les plus sensibles. citons :

La formation d'un précipité de chromate de mercure ou d'argent [**20**] (sensibilité 10^{-7} gr.).

Manganèse. — Tableau XIII. — De Gramont indique connue raies ultimes 4031,0-2593,8 et 2576,2.

Parmi les réactions chimiques caractéristiques les plus sensibles, citons :

Le précipité d'oxalate [**21**] (sensibilité 5×10^{-6} gr.) et la coloration bleue à la benzidine (sensibilité 4×10^{-6} gr.) [**22**].

Zinc. — Tableau XIV. — La raie 3282.19 U.Å est masquée par la raie 3282,80 du cuivre.

La raie 3302,75, pour la même raison, n'est observable que pour une forte intensité.

W. Hartley et H. Moss indiquent, comme limite de sensibilité 8×10^{-8} gr. avec les raies 3345,5-3303,0-2558,0 et 2502,1 U.Å.

De Gramont donne les raies 4810,7-4722.3 et 3345,1 U.Å comme ultimes.

Parmi les réactions chimiques les plus sensibles citons : le précipité bleuâtre de ferrocyanure de zinc et de cuivre [**23**] (sensibilité 10^{-6} gr.) et la formation de zincate de chaux insoluble [**24**] (sensibilité 2×10^{-7} gr.).

TABLEAU XIII.

λ Å	10^{-5} gr.	10^{-6} gr.	10^{-7} gr.	10^{-8} gr.	10^{-9} gr.	10^{-10} gr.
2576,20	7	6	5	4	3	»
2593,80	6	5	5	4	4	2
2605,77	6	6	5	4	4	2
2632,11	1	1	1	0	0	0
2655,99	1	1	1	0	0	0
2705,80	2	2	1	0	0	0
2791,91	1	0	0	0	0	0
2886,80	3	1	0	0	0	0
2889,71	1	1	0	0	0	0
2898,38	2	1	1	0	0	0
2933,13	5	3	3	2	1	1
2939,39	6	4	4	3	2	1
2949,31	6	4	4	3	3	1
3460,49	1	0	0	0	0	0
3569,96	2	2	1	0	0	0

TABLEAU XIV.

λ Å	10^{-5} gr.	10^{-6} gr.	10^{-7} gr.	10^{-8} gr
2502,88	1	0	0	0
2558,22	4	1	0	0
3282,19	»	»	»	»
3302,75	5	3	»	»
3345,20	7	3	1	1
4722,50	3	0	0	0
4810,85	2	0	0	0

Vérification de la pureté des corps.

Notre méthode peut être utilisée pour rechercher un métal déterminé dans un sel d'un autre métal.

Nous avons pu vérifier que la sensibilité de la méthode restait la même lorsque le liquide d'électrolyse renfermait des sels alcalins, alcalino-terreux, ammoniacaux.

En opérant sur 10 cc. d'une solution de sulfate de soude ou de sulfate d'ammoniaque à 20 0/0, nous avons vérifié que la sensibilité de la méthode pour le plomb ou le manganèse restait la même. Ce qui revient à dire que notre méthode permet de retrouver une partie de manganèse ou de plomb dans 10 milliards de parties de sodium.

Appliquée à la recherche du cuivre dans le zinc, la méthode nous a permis de retrouver 10^{-7} mgr. de cuivre dans 1gr,5 de zinc ou une partie de cuivre dans 15.000.000 de zinc.

Conclusions.

1° La caractérisation par spectrographie de traces de métaux déposés par électrolyse sur une très faible surface constitue une méthode générale d'analyse qualitative.

2° Elle permet de retrouver de 1 millième à 1 dix millionième de milligramme de substance, dissoute dans un volume quelconque.

3° La sensibilité varie avec le métal servant de support au dépôt électrolytique et avec le métal à rechercher.

Sur électrode de cuivre, elle est de Au : 10^{-6} gr., Ag : Ag : 10^{-8} gr., Pb : 10^{-10} gr., Sb : 10^{-4} gr., Co : 10^{-5} gr., Ni : 5×10^{-7} gr., Fe : 10^{-7} gr., Cu : 10^{-8} gr., Mn : 10^{-10} gr., Zn : 10^{-8} gr.

Sur électrode de zinc : Ag : 10^{-6} gr., Cu : 10^{-7} gr.

4° La présence de quantités importantes de sels alcalins, alcalino-terreux ou ammoniacaux ne modifie pas la sensibilité.

5° Le nombre de raies obtenues sur le spectrogramme permet dans une certaine mesure d'évaluer approximativement la quantité de métal, celui-ci étant déposé seul.

Bibliographie

1. Walther Hartley et Henry Moss, *Proc. of the Roy Soc.* (série A), 1192, t. **87**, p. 38.

2. Jolibois et Bonnet, Recherches de traces d'or par la spectrographie, *Bull. Soc. chim.*, 1925, (4), t. **37**, p. 1297.

3. E. Bayle et L. Amy, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 267.

4. F. Pregl, La micro-analyse quantitative, traduit d'après la deuxième édition par G. Welter, 1 vol., 223 p., 47 fig., Paris. *Les Presses Universitaires de Paris*, 1923.

5. A. Hollard et L. Bertiaud, Analyse des métaux par électrolyse, 1 vol., 236 p., Paris, H. Dunod et E. Pinat, 1919.

6. Schoch et Brown, *Am. chem. Soc.*, 1916, t. **38**, p. 1660.

7. F. LECOCQ DE BOISBAUDRAN et A. DE GRAMONT, 2 vol., Paris, Librairie Scientifique, J. HERMANN, 1923.
8. NEGRESCO, Conférence du 22 juin 1927 de la Société de Chimie-Physique.
9. Julius DONAU, *Techn. Hochschule im Gruz. Z. Chem. Ind. Kolloid*, 1908, t. **2**, p. 273.
10. Julius DONAU, *Mon. f. Ch.*, 1904, t. **25**, p. 545.
11. TRILLAT, *C. R.*, 1903, t. **136**, p. 1205.
12. IVANOV, Saint-Pétersbourg, *Chem Zeit.*, t. **38**, p. 450.
13. U. ILLENHUTH, *Chem. Zeit.*, t. **34**, p. 887.
14. F. L. KAHN et G. TEINHACH, *D. ch. G.*, 1922, (série B), t. **55**, p. 3070.
15. H. C. BRADLEY, *Am. Chem., Soc.*, 1907, t. **22**, p. 326.
16. Giuseppe MALATESTA et Ettore DI NOLA, *Milan biol. chim. Farm.*, t. **52**, p. 819 et 855.
17. G. T. MORGAN et J. D. SMITH, *Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1956.
18. F. W. ATACK, *The Analyst.*, t. **38**, p. 316 et *Chem. Soc.*, t. **103**, p. 1317.
19. L. CUGUEV et B. ORELHIN. *Petrograd Zeit. anorg. Ch.*, 1914, t. **89**, p. 401, et *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1914, t. **46**, p. 1874.
20. O. LUTZ et J. JACOBY, *Augstrokolas Rukshi*, 1902, t. **3**, p. 109.
21. CURTMAN et A. D. S. T. JOHN, *Orig. An. Intern. Congr. Appl. Chem.*, t. **1**, p. 137.
22. M. WAGENAAR, *Pharm. Weebklad*, t. **49**, p. 14.
23. MAQUENNE et DEMOUSSY, *C. R.*, 1919, t. **168**, p. 489, et *Bull. Soc. chim.* 1919 (4), t. **25**, p. 272.
24. G. BERTRAND et J. JAVILLIER, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1906, t. **13**, p. 651.

(Laboratoire de l'Identité Judiciaire, Paris.)

ERRATA

T. **43**, p. 293, ligne 31,
au lieu de : SbS^3, *lire* : Sb^2S^3 ;

p. 294, ligne 10,
au lieu de : Schwelsaûres, *lire* : Schwefelsaûres,

p. 299, lignes 1 et 2, *au lieu de* : $Cl^2|$ ..., *lire* : $Cl|$ ...

p. 300, ligne 18, *au lieu de* : $\left.\begin{matrix} O^2 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} Pb^2$, *lire* : $\left.\begin{matrix} O \\ Cl^2 \end{matrix}\right\} Pb^2$

LES ACTIONS DE SURFACE
DANS
LES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES

Conférence faite devant la Société Chimique de France le 11 Mai 1928.

Par M. René DUBRISAY,

Directeur du Service des Laboratoires de l'Administration des Manufactures de l'Etat.

Il y a environ 20 ans, M. Freundlich publiait en Allemagne un volume de près de 600 pages traitant de la Chimie capillaire. Un grand nombre d'éditions nouvelles de ce traité ont paru depuis cette époque. En 1923, devant la British Association de Liverpool, M. le Professeur Donnan présentait un long mémoire sur « quelques aspects de la physico-chimie des surfaces ». Deux ans après, dans une Conférence intitulée « Développements de la chimie colloïdale », M. Bancroft étudiait des questions analogues. Enfin plus récemment paraissait à Cambridge sous la signature de M. Rideal un livre de 300 pages intitulé « Introduction à la chimie des surfaces ». Ces exemples suffisent à montrer l'importance que les chimistes étrangers semblent actuellement attribuer à tout ce qui se rattache aux phénomènes superficiels. Il n'existe pas en langue française de publications analogues à celles qui viennent d'être citées : seules des questions isolées se trouvent traitées dans divers mémoires à propos de problèmes spéciaux qui peuvent s'y rattacher.

Je n'ai certes pas la prétention de combler cette lacune : quand bien même je m'en sentirais la force, il est évident qu'une Conférence n'y suffirait pas. Je voudrais seulement m'efforcer d'exposer succinctement les points qui peuvent être regardés comme acquis dans ce domaine, résumer les hypothèses que l'on peut formuler pour interpréter les faits expérimentaux nettement établis, et montrer quelles peuvent être, pour la chimie pure, les conséquences de ces divers travaux.

A la vérité, les chimistes ont depuis longtemps déjà pris contact avec les mesures capillaires : c'est d'abord à propos de la loi d'Eötvos, justifiée expérimentalement par Ramsay et Shields, qui établit une relation entre les tensions superficielles et la masse moléculaire des corps liquides (1); c'est ensuite au sujet des

méthodes d'analyse physico-chimique dans lesquelles on met en œuvre la mesure des propriétés capillaires des solutions. Les plus anciens exemples en sont fournis par la méthode hydrotimétrique et par le procédé de détermination du titre des liqueurs alcooliques proposé par Duclaux (2); bien d'autres sont venus depuis (3). Ce sont là choses trop connues pour qu'il convienne de s'y étendre: Il faut bien reconnaître d'ailleurs que, soit pour la mesure des poids moléculaires, soit pour les déterminations analytiques, le champ d'application de ces procédés est resté limité à des cas spéciaux et relativement isolés, et que de trop longs développements seraient ici hors de propos (4).

Par contre, il semble utile d'exposer en quelques mots une doctrine nouvelle des phénomènes capillaires, développée en Amérique par Langmuir et Harkins (5).

Jusqu'à ces dernières années; on admettait avec Laplace que les actions superficielles étaient d'ordre purement physique, en ce sens qu'elles dépendaient uniquement des distances moléculaires. Langmuir suppose au contraire que la tension superficielle est due à des attractions d'ordre chimique, dont les effets peuvent se coordonner en raison de l'orientation régulière des molécules à la surface libre d'un liquide. Je ne puis m'étendre sur les considérations invoquées par les savants américains à l'appui de cette hypothèse: j'en donnerai seulement les justifications suivantes qui semblent spécialement simples et frappantes:

1° L'énergie superficielle totale d'un liquide rapportée à l'unité de surface a pour expression $\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}$ (*a*). Or, l'expérience montre que cette grandeur qui varie peu avec la température est, pour les corps organiques appartenant à une même série, à peu près indépendante du poids moléculaire. C'est ainsi que pour les hydrocarbures saturés, elle passe de 46 ergs cq. dans le cas de l'hexane à 48 ergs cq. pour les paraffines fondues. Ceci s'explique si l'on admet que les chaînes hydrocarbonées sont disposées normalement à la surface avec un groupement CH^3 vers l'espace libre. La constitution de la surface est en effet, dans cette hypothèse, indépendanet du poids moléculaire, et il est naturel que, en première approximation, les propriétés capillaires soient pratiquement constantes (*b*);

2° Les travaux de Pipper et Muller, et plus récemment de M. J. J. Trillat sur les spectrogrammes de rayons X s'accordent également avec l'hypothèse d'une répartition uniforme et d'une orientation régulière des molécules dans le cas des couches minces de corps gras disposés à la surface d'une lame plane (6).

Nous aurons par la suite l'occasion de revenir sur ces conceptions, et de nous en servir à propos de phénomènes qui seront étudiés ultérieurement. Retenons seulement que la théorie de Langmuir applique des notions familières aux chimistes, notions qui se

(*a*) En désignant par σ la tension superficielle et T la température absolue.

(*b*) Les choses deviennent plus compliquées dans le cas des dérivés de substitution des carbures.

rattachent en somme à l'idée de valences secondaires et d'affinités résiduelles.

***

Il me paraît maintenant utile de parler d'un phénomène qui présente cette particularité remarquable dans les sciences physiques d'avoir été prévu par des considérations purement spéculatives : je veux parler du phénomène d'adsorption (7).

Considérons une solution en contact avec la vapeur du liquide dissolvant, avec un gaz quelconque ou encore avec un autre liquide incomplètement miscible au premier. Gibbs a montré par la thermodynamique que la concentration du corps dissous dans la couche superficielle n'était pas la même que dans la masse liquide et qu'il devait exister entre ces deux concentrations une différence u appelée adsorption, donnée par la formule $u = -c \dfrac{\frac{d\sigma}{dc}}{\frac{d\pi}{dc}}$, π désignant la pression osmotique du corps dissous et c sa concentration. En supposant la solution assez diluée pour suivre la loi de Van t'Hoff, cette équation devient $u = -\dfrac{c}{i\mathrm{RT}} \dfrac{d\sigma}{dc}$ (*a*), i désignant le coefficient d'ionisation du corps dissous, R la constante des gaz parfaits.

On peut donner de la relation de Gibbs un certain nombre de justifications expérimentales. Tout d'abord au point de vue qualitatif, il en résulte que les corps qui agissent nettement sur la tension superficielle ne peuvent qu'abaisser cette tension. En effet, pour ceux qui l'augmentent u est négatif, et la surface libre est moins riche en corps dissous que la masse liquide. Comme les propriétés superficielles dépendent évidemment de la composition de la couche libre, l'action de ces corps ne saurait être très marquée. Les substances dites capillairement actives ne peuvent donc qu'abaisser la tension, et c'est ce que l'expérience confirme.

En second lieu, Miss Benson (8) en faisant mousser des solutions d'alcool amylique a constaté que ces mousses contenaient plus d'alcool que le reste du liquide; or, l'addition d'alcool amylique abaisse la tension superficielle de l'eau. Des constatations analogues ont été faites par Zawidski dans le cas des solutions d'acide acétique (9).

Lewis et Donnan se sont proposés d'aller plus loin et de vérifier quantitativement la formule de Gibbs par une méthode analogue à celle de Miss Benson et de Zawidski (10). Le principe étant le même dans les deux cas, je décrirai seulement les expériences de Donnan. Une solution aqueuse d'une substance active était enfermée dans un long tube vertical. L'auteur faisait passer dans ce tube une série de bulles d'air dont il déterminait le volume et le nombre. Des lames de liquide entraîné étaient par un dispositif convenable

(*a*) La démonstration de cette formule est basée sur le principe de Carnot : elle suppose donc la réversibilité du phénomène d'adsorption.

(*fig.* 1) isolées de la masse liquide. On déterminait avant et après cette opération la concentration du liquide contenu dans le tube, et on en déduisait la quantité de matière dissoute enlevée par

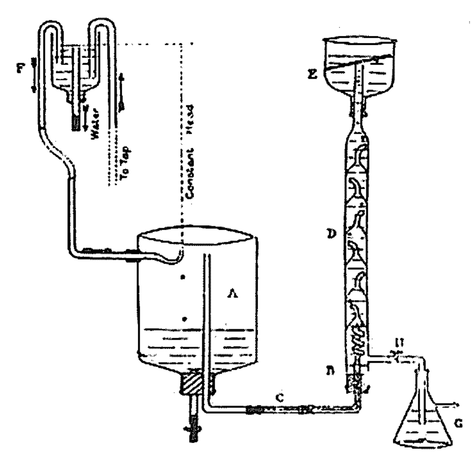


Fig. 1.

adsorption. Comme on peut mesurer le volume d'air écoulé et compter le nombre de gouttes, on en déduit la surface (si l'on suppose ces bulles sphériques), et il devient possible de calculer la quantité de matière fixée par unité de surface. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Acide nonylique.

c	u observé × 10^7	u calculé × 10^7
0,00243	0,95	0,58
0,00500	1,52	1,23
0,00750	1,09	1,58
0,00806	0,915	1,63

u est mesuré en gr./cm² et c en gr. 0/0.

Donnan dit textuellement dans son mémoire : « La valeur trouvée pour l'adsorption est du même ordre de grandeur que celle qui résulte de l'application de la formule de Gibbs. Étant données les difficultés expérimentales et les causes d'erreur, on peut regarder ces résultats comme donnant une vérification satisfaisante de cette formule. »

Lewis opérait avec le même dispositif, mais faisait circuler des bulles d'huile de pétrole au lieu de bulles d'air. L'accord était moins bon. Mais ici le phénomène est plus complexe encore puis-

qu'il s'agit de la surface de contact eau-liquide, et que les causes d'erreurs sont plus nombreuses.

Des mesures analogues ont été faites par Bancelin (10[a]), ses conclusions sont identiques à celles de Donnan et de Lewis, en ce sens qu'il admet que les causes d'erreurs sont assez nombreuses et assez importantes pour justifier les écarts trouvés. Il regarde donc la formule de Gibbs comme justifiée.

La mesure directe des tensions superficielles des solutions conduit à représenter ces tensions en fonction de la concentration par la formule : $\sigma = \sigma_0 - \alpha c^{\frac{1}{n}}$.

Combinée à l'équation donnée par Gibbs, cette relation fournit pour l'adsorption l'équation $u = Kc^{\frac{1}{n}}$. Lorsqu'il s'agit d'un liquide en contact avec un gaz, cette expression devient $u = Kp^{\frac{1}{n}}$ p désignant la pression de la phase gazeuse.

C'est l'équation dite de Freundlich dont nous verrons ultérieurement l'intérêt.

* * *

Les raisonnements thermodynamiques ne donnent évidemment aucune indication sur les causes du phénomène d'adsorption ni sur son mécanisme. Il n'est guère possible à l'heure actuelle de s'en faire une idée précise. On peut toutefois avec M. J. Duclaux, proposer le schéma suivant :

A l'intérieur d'un liquide, une compensation s'établit entre les actions qui peuvent s'exercer soit entre les molécules du solvant, soit entre les molécules du solvant et les molécules dissoutes, soit même, dans les milieux assez concentrés, entre les molécules dissoutes. A la surface du liquide, la compensation n'a plus lieu en raison de la dissymétrie des milieux en contact. Et cet effet sera encore accusé si, comme le suppose Langmuir, les molécules solvantes et dissoutes sont régulièrement disposées dans la couche superficielle, certaines valences pouvant alors devenir inaccessibles. On s'explique ainsi que la composition de la couche libre diffère de la composition de la masse du liquide.

Ceci revient en somme à rattacher les phénomènes d'adsorption à l'existence des affinités résiduelles, c'est-à-dire à attribuer à ces phénomènes les mêmes causes profondes que celles qui permettent dans la théorie chimique de la capillarité, mentionnée plus haut, d'expliquer l'existence de la tension superficielle. Sans qu'il soit possible à proprement parler, de justifier cette conception, on peut du moins citer un certain nombre de faits expérimentaux qui s'accordent avec elle. En particulier, on peut montrer que si la solubilité d'un corps dans un solvant est abaissée, c'est-à-dire en quelque sorte son affinité pour le solvant réduite, la quantité de matière adsorbée est accrue. En particulier, à même concentration, les sels alcalins des acides gras saturés sont d'autant plus adsorbés à la surface de contact de l'eau et de la benzine, que leur poids moléculaire est plus élevé. En outre, l'addition de petites quantités d'un électrolyte relargant augmente la quantité de savon condensée

à la surface de contact de l'eau et de la benzine. Au contraire, l'addition d'alcool qui augmente la solubilité réduit aussi l'intensité du phénomène d'adsorption (11).

Langmuir admet que, comme les molécules du solvant, les molécules adsorbées sont orientées à la surface libre : ceci encore est une simple hypothèse qui n'est pas susceptible de vérifications directes. Du moins peut-on remarquer qu'elle permet d'interpréter parfois même numériquement certains résultats obtenus dans l'étalement des corps gras peu solubles, spécialement à la surface de l'eau. Sans doute, il ne s'agit pas là du phénomène d'adsorption mais du moins d'un phénomène assez voisin pour que l'extension des résultats obtenus d'un cas à l'autre semble raisonnable (12).

Les particularités qui se manifestent à la surface de contact d'un liquide et d'un gaz, ou de deux liquides non miscibles, interviennent dans la formation des émulsions, des mousses et des brouillards. C'est-à-dire que dans certaines applications techniques (*a*) comme dans le domaine biologique, leur rôle est essentiel. Au point de vue de la chimie pure, l'intérêt en est jusqu'ici plus restreint. Si j'ai cru cependant devoir en parler, c'est que les résultats obtenus et les hypothèses proposées à ce sujet, pourront nous servir de guides dans des phénomènes beaucoup plus importants dont je voudrais maintenant vous entretenir.

Phénomènes superficiels à la surface des solides.

Dès 1777, Scheele et Fontana mettaient en évidence la condensation des gaz par le charbon de bois ; la décoloration des solutions par des matières poreuses comme le noir animal, la terre à foulon, etc..., est également connue depuis de longues années. Il était naturel de rattacher ces faits au phénomène d'adsorption que nous avons décrit et étudié auparavant. A la vérité, cette assimilation n'est légitime que s'il existe à la surface de séparation d'un liquide et d'un solide, ou d'un solide et d'un gaz. des forces analogues à la tension superficielle, et, jusqu'ici, aucune méthode directe ne permet de confirmer ce point de vue. Diverses circonstances laissent cependant présumer que ces tensions existent. C'est en particulier le fait que des petits cristaux tendent à se rassembler au contact d'un liquide dans lequel ils sont peu solubles, ou au contact d'une phase gazeuse dans laquelle ils peuvent se répandre par sublimation. Ceci peut, en effet, s'interpréter en admettant que les petits cristaux sont plus solubles que les gros, ou ont une tension de vapeur plus grande. Or, des phénomènes analogues s'observent avec les gouttelettes liquides. et l'on peut établir qu'ils sont dus précisément à l'existence de la tension capillaire et à la tendance à former des ensembles où l'énergie superficielle soit minima (13).

Ceci étant admis, il est naturel de chercher à appliquer à la condensation des gaz ou des corps dissous par les substances

(*a*) Formation des nuages de gaz agressifs, condensation des brouillards, formation et destruction des émulsions, etc.

solides, la formule de Freundlich $x=\alpha c^{\frac{1}{n}}$ (1) ou pour les gaz $x=\alpha p^{\frac{1}{n}}$.

En réalité cette conception se heurte à de sérieuses objections :

1° La formule de Freundlich ne peut s'appliquer qu'à la quantité de matière fixée à la surface extérieure du corps adsorbant. Or, la substance condensée peut être non seulement attachée à la surface, mais également répandue dans toute la masse, soit par le fait d'une combinaison chimique, soit par suite d'un phénomène de diffusion donnant naissance à un ensemble homogène analogue aux solutions solides. Expérimentalement, il est généralement impossible de discriminer ces phénomènes (sauf peut-être dans certains cas, au moyen des spectrogrammes X);

2° La relation (1) donne la quantité de matière fixée par *unité de surface*, et nous ne savons pas évaluer la surface d'un corps poreux ou pulvérulent. On fait alors une approximation hardie, ou plutôt, nous le verrons par la suite, certainement inexacte, et l'on admet que le corps absorbant est homogène géométriquement parlant. On suppose donc que la surface d'un échantillon est proportionnelle à sa masse, et l'on postule que l'on peut écrire $x=\alpha c^{\frac{1}{n}}$ ou $x=\alpha p^{\frac{1}{n}}$, x désignant la quantité de matière fixée par *unité de poids* du corps absorbant (*a*).

On a tenté de nombreuses vérifications expérimentales de la formule de Freundlich. Pour l'adsorption des corps gazeux, on détermine directement l'augmentation de poids d'une substance laissée un temps suffisant au contact d'un gaz à pression connue. Pour les solutions, on agite un poids déterminé de corps pulvérulent avec un liquide déterminé, et ensuite on mesure par l'analyse, la variation de concentration. Il est à noter que dans ce cas on mesure la différence entre l'adsorption du solvant et celle du corps dissous. Ceci explique comment dans certains cas on a pu constater des adsorptions négatives, c'est-à-dire, un enrichissement apparent d'une solution par contact avec un corps pulvérulent. C'est qu'alors la masse du solvant fixée est très grande par rapport à la masse de substance dissoute adsorbée.

On constate ainsi que tout au moins en milieu dilué l'accord est bien meilleur que les considérations précédentes ne permettaient de le prévoir, et que les formules $x=\alpha p^{\frac{1}{n}}$ pour les gaz, $x=\alpha c^{\frac{1}{n}}$, pour les liquides, donnent une expression assez approchée du phénomène. La représentation graphique au moyen des coordonnées logarithmiques permet une vérification facile de cette formule, et l'on constate que dans un grand nombre de cas la courbe obtenue, en portant en abscisses log c (ou log p) et en

(*a*) Bancelin a pu à la vérité mesurer directement la quantité de matière fixée par unité de surface en opérant avec des lames de verre mince mises au contact de solutions de matières colorantes (14). Mais c'est là un cas exceptionnel et isolé.

ordonnées log x est sensiblement une droite (15) (*fig.* 2 et 3).

L'accord entre l'expérience et la formule de Freundlich tient sans doute, pour une part, à l'homogénéité statistique du corps absorbant : en vertu de la loi des grands nombres, dans un corps poreux

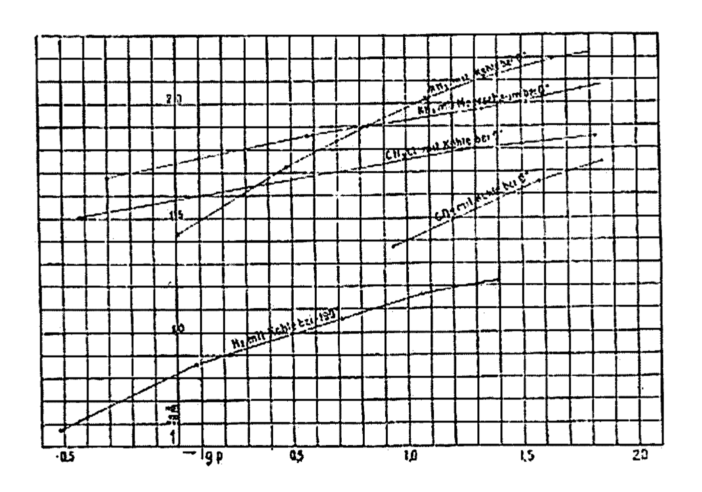


Fig. 2.

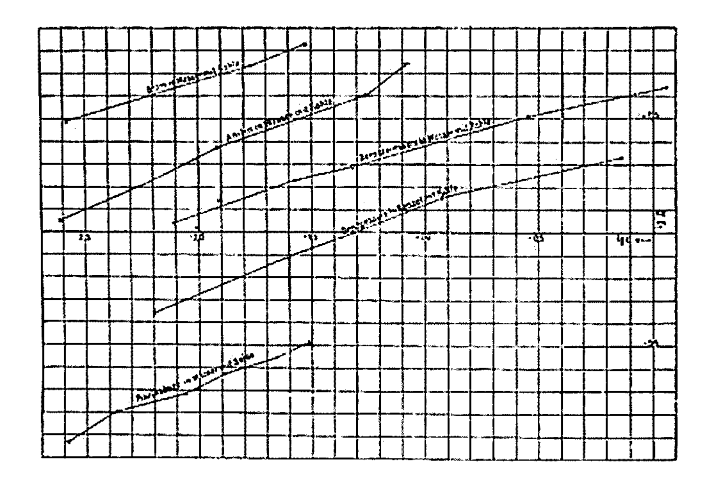


Fig. 3.

ou dans une poudre fine, malgré les inégalités individuelles des grains, des masses égales ont des surfaces identiques.

Il importe de faire à ce sujet une remarque très importante due à M. J. Duclaux (16). Supposons que $1/n$ tende vers 0 : x tend vers α, c'est-à-dire que la quantité fixée par unité de poids est indépendante de la concentration. Rien ne permettra alors de décider si l'on a affaire à un simple phénomène de condensation,

ou à une véritable combinaison chimique. Il suffit dans la pratique que $1/n$ soit petit pour que la discrimination soit impossible. Le calcul montre que pour $1/n = 1$, le rapport des quantités condensées varie de 1 à 100 millions quand la concentration varie de 1 à 0,000001 ; il n'est plus que de 6 dans les mêmes conditions pour $1/n = 0,1$ et de 1,2 pour $1/n = 0,01$.

A un autre point de vue, lorsque $1/n$ est petit, il est pratiquement impossible d'éliminer par lavage les substances adsorbées à partir d'une solution (ou d'éliminer par le vide les gaz condensés). Considérons en effet une substance adsorbante en équilibre avec une solution de concentration c; soit x la quantité de matière adsorbée. Décantons la solution qui surnage et remplaçons-la par de l'eau pure. Si $1/n$ est nul, l'équilibre subsiste puisque la quantité fixée est indépendante de la concentration. Ici encore, il suffit que n soit grand pour que les lavages soient pratiquement inopérants. Ceci peut expliquer les phénomènes de teinture, et la difficulté de lavage de certains précipités.

Si la concentration de la phase augmente, la formule de Freundlich cesse d'être applicable : elle conduit, en effet, à admettre que la quantité fixée par unité de surface doit augmenter de façon continue avec la concentration (ou la pression dans le cas des gaz). On constate au contraire que, pour une certaine concentration, on aboutit en général, à un état de saturation (Schmidt, Langmuir, Taylor et Rideal, etc.) (17).

On a alors proposé diverses formules pour tenir compte de cette particularité; ce sont en particulier la formule d'Arrhénius, la formule de Schmidt et la formule de Langmuir (*a*). Cette dernière équation est établie d'après des considérations cinétiques et exprime qu'il y a équilibre statistique entre les molécules condensées et celles qui s'échappent.

Enfin, M. J. Perrin a proposé en 1923, une formule générale établie par des raisonnements analogues (18).

Il est à noter en tous cas que la capacité de saturation d'un adsorbant déterminé n'est pas la même pour les différents gaz. Rideal a signalé au deuxième Conseil de l'Institut Solvay que si on représente cette capacité par 1 pour l'hydrogène, elle est en général de 3 pour CO et de 25 pour C^2H^4. Nous verrons ultérieurement les conséquences de cette particularité.

J'en aurai terminé avec les lois expérimentales de l'adsorption en formulant les deux remarques suivantes :

1° Le phénomène d'adsorption est essentiellement sélectif. Dans la formule de Freundlich, le coefficient $1/n$ dépend de la nature du corps adsorbant et du corps adsorbé. Il en résulte que si la phase en contact avec le corps solide est complexe, sa composition peut être modifiée. La chose se manifeste nettement lorsque l'on met une solution de chlorure de sodium en présence de terre à foulon.

(*a*) Formule d'Arrhénius : $K \frac{dx}{dp} = \frac{S - x}{S}$.

Formule de Langmuir : $x = b' + \frac{abp}{1 + ap}$.

La solution devient acide, ce qui prouve que les ions Na ont été condensés en plus grande quantité que les ions Cl. On connaît bien d'autres exemples de cette particularité, et les déplacements ainsi provoqués doivent jouer un rôle considérable en diverses applications, spécialement pour la fixation des engrais par le sol (19);

2° La quantité de matière fixée décroît toujours quand la température s'élève. On sait qu'elle peut devenir énorme aux très basses températures (production du vide par la méthode Dewar). D'après le principe de Le Chatelier Van t'Hoff, le phénomène d'adsorption doit donc être accompagné d'un dégagement de chaleur. C'est ce que l'expérience confirme, et les mesures effectuées montrent même que ce phénomène thermique est du même ordre que les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques faibles (19ª).

* * *

Comment peut-on maintenant, se représenter le mécanisme des phénomènes d'adsorption?

Ici encore nous sommes réduits aux hypothèses. Par analogie avec ce qui a été dit dans le cas des solutions, on peut y voir l'effet d'affinités résiduelles, les forces d'ordre chimique qui s'exercent à la surface du corps solide devant entrer en ligne de compte (*a*).

On peut, à l'appui de cette manière de voir, invoquer des arguments du même ordre que ceux qui ont été cités antérieurement. Dans le cas des substances dissoutes, le corps adsorbant restant le même, la quantité adsorbée varie avec la nature du solvant (20). En outre, ici encore, si, par un artifice quelconque, on réduit la solubilité du corps dissous dans un solvant déterminé, la quantité fixée est accrue (21). On peut donc dire qu'une sorte de compensation s'établit entre les affinités du corps dissous pour le solvant et l'adsorbant, et, par une extrapolation naturelle, on est en droit d'admettre que ces dernières affinités entrent en jeu dans la condensation superficielle des gaz (*b*).

(*a*) L'existence d'un champ de force polarisé au voisinage d'une sursurface cristalline peut être mise en évidence par des phénomènes différents de ceux de l'adsorption. Ces champs se manifestent par une orientation dans la cristallisation du chlorure de sodium sur la calcite, ou du chlorure de potassium sur le mica. De même, les liquides de Lehmann placés sur une face cristalline prennent une orientation en rapport avec la structure du support (Mauguin, 2ᵉ Conseil de Chimie, page 188).

(*b*) En dehors des arguments mentionnés plus haut, Armstrong invoque les observations suivantes:

1° La surface d'un catalyseur devient rugueuse au cours de son emploi, ce qui laisse supposer que les molécules gazeuses ont pénétré à l'intérieur de la masse;

2° Dans l'hydrogénation d'un liquide non saturé en présence de nickel privé de support, on retrouve souvent le métal à l'état de suspension colloïdale alors que l'aspect est tout autre quand le catalyseur a été rendu inactif par surchauffe ou empoisonnement.

Il convient de reconnaître à ce sujet la valeur d'une objection faite par Eucken (21 *a*) : c'est que des gaz inertes comme l'argon sont condensés à la surface du charbon de bois, et qu'il ne semble pas raisonnable de faire ici entrer en ligne de compte des affinités quelconques.

Il est fort possible que le phénomène d'adsorption soit en réalité complexe, et qu'en particulier la condensation de l'argon par le charbon de bois soit de toute autre nature que l'adsorption des gaz par les métaux. Dans les adsorptions d'ions, des actions électrostatiques doivent intervenir. Mais en tous cas, on doit reconnaître avec Armstrong que ni théoriquement ni expérimentalement parlant nous ne pouvons distinguer « un complexe d'adsorption d'une combinaison véritable ».

On a également généralisé les conceptions de Langmuir relatives à l'orientation des molécules adsorbées : les arguments invoqués à l'appui de cette hypothèse sont ceux qui ont été développés plus haut. On peut, en outre, y ajouter la remarque suivante : lorsque l'on déshydrate différents alcools primaires au moyen d'un même catalyseur, le coefficient de température de la vitesse de réaction est sensiblement indépendant du poids moléculaire, ce qui s'explique si tous les groupes OH sont toujours orientés de la même façon (22).

Nous avons mentionné à propos de la formule de Freundlich, que la surface d'un corps adsorbant ne devait pas être homogène. Géométriquement, la chose est évidente. Il est en effet certain que dans une masse solide, poreuse ou pulvérulente, toutes les particules ne sont pas identiques entre elles. Mais en outre, dans un même élément il existe des discontinuités appréciables : les arêtes et les sommets d'un cristal ne sauraient être tenus pour identiques aux points situés à l'intérieur des faces, et, sur des faces différentes la répartition des points réticulaires est également variable avec la position. Cette hétérogénéité géométrique doit se traduire par des variations dans les propriétés physico-chimiques ; de fait, un certain nombre de faits expérimentaux viennent corroborer ce point de vue, et et on a pu montrer que la tension de vapeur, la solubilité, la vitesse de corrosion varient avec la position géométrique des points à la surface des corps. Je citerai en particulier dans cet ordre d'idées, des recherches très ingénieuses de M. Reboul, qui a montré que l'altérabilité des métaux par les agents chimiques (chlore, vapeur de brome) variait avec le rayon de courbure. L'intensité d'attaque est évaluée par la teinte de la surface corrodée ; cette teinte est due en effet, à des phénomènes d'interférences, et l'on en peut déduire l'épaisseur de la couche de combinaison qui a pris naissance (23). M. Reboul arrive à la conclusion que le phénomène peut être représenté par la formule $a^q = \frac{b}{2R} - c$ (a) et tout ceci peut s'interpréter, en admettant qu'il y a en chaque point de la surface de séparation un excès

(a) *q* épaisseur du composé formé, R rayon de courbe, *a*, *b*, *c* constants.

de concentration proportionnel à la courbure moyenne, c'est-à-dire en somme que l'adsorption croît à mesure que le rayon de courbe diminue. Ces résultats ont été récemment généralisés par M. Luce et étendus au cas de l'attaque des métaux par les solutions étendues (solutions diluées de chlore, de brome, d'hydrogène sulfuré, solution benzénique de soufre, etc.).

Ceci conduit à admettre que sur toutes les surfaces adsorbantes, il peut exister des zones privilégiées, que l'on a appelées « taches actives «. Nous verrons l'importance de cette conception à propos de l'action des poisons dans la catalyse hétérogène. Mais retenons dès maintenant qu'elle permet d'expliquer pourquoi, ainsi qu'il a été dit, la capacité de saturation d'une surface n'est pas la même pour tous les gaz. Un gaz très actif comme l'oxyde de carbone peut adhérer en tous les points alors que l'hydrogène ne se fixe qu'en des régions particulières. En outre, nous pouvons trouver là l'explication au moins partielle des précautions qu'il est indispensable de prendre pour préparer des matières à fort pouvoir absorbant (catalyseurs, charbons activés etc.). Tout d'abord, il est évident que la surface de la masse doit être aussi grande que possible, mais en outre, les taches actives doivent être nombreuses. On comprend aussi pourquoi il y a souvent intérêt à préparer les catalyseurs à basse température, et pourquoi l'échauffement réduit souvent l'activité dans des proportions considérables. Les auteurs anglais ont donné le nom de « Sintering » à l'effet produit sur les surfaces catalysantes par un échauffement plus ou moins prolongé, et Smith, Taylor, etc. ont donné des indications quantitatives à propos de l'action de Sintering sur les métaux (24).

Les métallurgistes ont reconnu depuis longtemps qu'un chauffage suffisant favorisuit la réunion des particules constitutives et réduisait par suite leur surface libre. Il y a là déjà une cause de réduction des propriétés absorbantes ou catalytiques; mais il faut ajouter celle qui vient de la réduction du nombre des arêtes et des sommets.

D'autre part, pour obtenir un produit nettement absorbant, par exemple un charbon actif, il faut libérer les taches actives des molécules qui peuvent être fixées. Les facteurs qui interviennent dans la circonstance sont tellement nombreux et si mal définis. que les règles à appliquer ne peuvent reposer que sur des données empiriques; du moins en comprend-on l'origine et la nécessité.

* * *

J'ai mentionné antérieurement que l'intervention des phénomènes superficiels à la surface de contact des liquides avec les gaz ou les liquides n'interviennent chimiquement parlant, que dans des cas spéciaux et assez peu nombreux. Il en est tout autrement pour les phénomènes qui se manifestent au contact des solides avec les liquides ou les gaz, et une série de conférences spéciales serait nécessaire pour traiter individuellement les questions qui se rattachent aux diverses applications de ces phénomènes dans chaque cas particulier: analyse chimique par voie humide, fixation des

engrais par la terre végétale, absorption des gaz et des vapeurs par le charbon et les corps pulvérulents ; teinture, purification des eaux par filtration. décoloration des liquides, etc.

Je ne puis songer à m'engager dans l'étude de ces phénomènes, et voudrais seulement traiter en quelques mots, uue question dont l'intérêt ne cesse de croître, je veux dire la catalyse hétérogène. On a étudié la catalyse depuis plus de cent ans, époque à laquelle Faraday découvrait l'action qu'exerce la mousse de platine sur l'inflammation du mélange tonnant. Par la suite, bien d'autres exemples ont été découverts, mais c'est à M. Sabatier que l'on doit d'avoir montré l'importance et la généralité du procédé.

Le parallélisme est indiscutable entre les phénomènes de catalyse hétérogène et le pouvoir absorbant des corps solides. Les catalyseurs usnels sont des adsorbants ; on a pu même dans le cas du nickel établir une relation entre la surface libre et l'activité catalytique (21*a*). Mais un solide adsorbant n'est pas nécessairement un bon catalyseur. L'oxyde de carbone et le méthane réagissent devant le nickel pour donner de l'éthane et de l'eau ; le cuivre qui est cependant un adsorbant de ces deux gaz ne catalyse pas la réaction.

Thermodynamiquement parlant, le phénomène de catalyse hétérogène n'a rien de bien surprenant, ou du moins rien qui vienne s'opposer aux principes généraux. Un système comme le gaz tonnant est hors d'équilibre, c'est-à-dire analogue à un poids pesant suspendu par un fil ou posé sur un plan incliné. Un semblable système ne reste en repos que sous l'influence de résistances passives, dont l'effet peut être réduit par diverses causes d'ordre purement physique. (Variations de température ou de pression en particulier). Sans que l'on puisse de façon précise définir l'état de la couche adsorbée à la surface d'un solide, il est certain que cet état diffère profondément de celui des corps à l'état libre. L'effet de la condensation superficielle n'est donc pas plus surprenant que celui d'une variation de température ou de pression.

La difficulté apparaît dès que l'on cherche à comprendre le mécanisme de l'action catalytique. Certains ont supposé que c'était purement et simplement une action physique, l'accroissement de la concentration superficielle agissant de la même façon que l'accroissement de pression. D'autres au contraire, admettent la formation de véritables combinaisons entre les corps réagissants et le solide ; on a pu envisager en particulier la formation d'hydrures définis dans la catalyse hydrogénante par le nickel réduit. La tendance actuelle semble favorable à ce second point de vue, et ceci en particulier pour les raisons suivantes (Armstrong) :

α. L'hydrogénation catalytique est essentiellement sélective ;

β. Dans l'hydrogénation d'un éther oléique, Moore a obtenu à côté d'un éther stéarique, un éther de l'acide élaïdique.

γ. Il peut dans certains cas y avoir hydrogénation des composés lacunaires sans intervention d'hydrogène gazeux *(a)*.

(*a*) En présence de nickel à 180°, un mélange de cyclohexanol et de cinnamate de méthyle donne un mélange en équilibre contenant, en outre des corps primitifs, de la cyclohexanone et du β-phénylpropionate de méthyle.

En tous cas, nous l'avons vu, il n'existe aucun moyen qui nous permette de distinguer un complexe d'adsorption d'une combinaison chimique (25).

Il faut bien reconnaître que ces arguments ne sont pas absolument péremptoires, et qu'en tous cas la conception proposée ne nous apprend pas grand chose. Elle présente cependant l'avantage de faire entrer la catalyse hétérogène dans la catégorie des transformations déclanchées par des réactions transitoires. On supprime ainsi la distinction établie entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène, et les explications que l'on s'efforce de proposer pour expliquer le premier cas, valent aussi bien dans le second (26). Pour adopter la terminologie actuelle, une molécule peut être activée par destruction d'un complexe d'adsorption, tout aussi bien que par décomposition de véritables combinaisons chimiques.

Ce qu'il paraît en tous cas naturel d'admettre, c'est l'existence de taches actives intervenant dans la catalyse tout aussi bien que dans l'adsorption. Cette conception va nous permettre d'expliquer les phénomènes d'empoisonnement. Faraday supposait que les poisons formaient une sorte de vernis à la surface du catalyseur, et en arrêtaient l'action. A cela on a répondu que les doses de poison suffisantes pour entraver les réactions étaient parfois tellement faibles qu'elles ne pouvaient recouvrir qu'une partie infime de la surface. Cette objection tombe si l'on admet que les taches actives sont relativement peu abondantes, une faible dose de poison pouvant suffire à les bloquer. Or les poisons les plus connus comme l'oxyde de carbone, sont des corps facilement adsorbables : il est donc naturel de supposer qu'ils se portent immédiatement sur les parties actives et s'opposent ainsi à la formation des complexes nécessaires à provoquer l'évolution ultérieure du phénomène.

Ce rapide exposé suffit sans doute à montrer que les lois des phénomènes d'adsorption et plus généralement de tout ce qui se rattache à la chimie superficielle sont encore mal connues, et que, pour ce qui est du mécanisme de ces phénomènes, nous en sommes à la période des hypothèses plus ou moins arbitraires où une large part est laissée à l'imagination. Si l'on y réfléchit, la raison en est simple ; nous ne savons pas définir et à fortiori pas mesurer la surface des corps adsorbants, et la tension superficielle qui s'exerce au contact d'un solide avec un liquide ou un gaz. Nous sommes donc dans la situation où se seraient trouvés les anciens physico-chimistes, s'ils avaient voulu étudier les lois de l'évolution des phénomènes thermo-élastiques, sans pouvoir mesurer ni le volume, ni la pression. Il n'est pas étonnant que nos connaissances soient encore bien peu avancées.

Il est à souhaiter que des techniques nouvelles viennent nous apporter dans cet ordre d'idées des moyens d'investigations. On peut semble-t-il attendre beaucoup de l'étude des spectrogrammes de rayons X. Mais en tous cas, il est un domaine dans lequel nous disposons de tous les moyens expérimentaux nécessaires ; c'est le domaine des surfaces de séparation liquide — gaz et liquide —

liquide. Malgré le moindre intérêt immédiat des phénomènes correspondants, je crois que l'on peut, sans perdre son temps, se consacrer à leur étude, les résultats obtenus étant susceptibles par une extrapolation qui semble légitime, de s'étendre en quelque façon au cas des surfaces solides.

BIBLIOGRAPHIE

Traités généraux : Freundlich, *Kapillar-Chemie.*
Rideal, *An Introduction to Surface Chemistry.*
1. Eotvos, *Wied. Ann.*, 1886, t. **27**, p. 48.
Ramsay et Shields, *Zeit. f. phys. Chem.*, 1893, t. **12**, p. 433.
Brillouin, *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 1248.
2. Duclaux, *Ann. Phys. Chim*, 1870, t. **31**, p. 378 ; 1878, t. **13**, p. 76.
3. Motglewski, *Zeit. f. Ann. Chem*, 1904, t. **38**, p. 417.
Traube, *Ann. de Liebig*, t. **265**, p. 27.
René Dubrisay, *C. R.*, 1913, 1923 et 1924 ; *Bull. Soc. chim.*, 1913, 1914 et 1925 ; *Ann. Chim.*, 1918 ; *Revue des Colloïdes*, 1927.
4. René Dubrisay, *Applications de la mesure des tensions superficielles à l'analyse chimique*, Paris, Gauthier-Villars (sous presse).
Liesegang, *Technologie de la Chimie colloïdale, Chap. de l'analyse capillaire Steinkopf*, Dresde et Leipzig, 1927.
5. Langmuir, *Journ. Am chem. Soc.*, 1917, t. **39**, p. 1895.
Harkins, *id.*, 1917, t. **39**, p. 354 et 541.
Lewis, *Traité de Chimie-Physique*, traduction française, t. **1**, p. 400, Paris. Masson, 1920.
6. J. J. Trillat, *Rayons X et composés organiques à chaîne longue. Thèse de Doctorat*, Paris, 1921.
7. Gibbs, *Sc. Pap.*, p. 219 et suivantes.
Freundlich, *Kap. Chem.*, p. 50.
Rideal, *An. Int. to Surf. Chem*, p. 32.
Lewis, *Phil. Mag.*, avril 1917.
René Dubrisay, *Revue des colloïdes*, 1927.
8. Miss Benson, *Am. Journ. of phys. Chem.*, 1903, t. **7**, p. 532.
9. Zawidski, *Zeit. f. phys. Chem*, 1900, t. **35**, p. 77 ; 1903, t. **42**, p. 612.
10. Lewis, *Phil. Mag.*, avril 1908 et avril 1909.
Donnan, *Proc. Roy. Soc.*, 1911, t. **85**.
10 *a*. Bancelin, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1924.
11. René Dubrisay, *Bull. Soc. chim.*, 1925 et *Revue des colloïdes*, 1927.
12. Langmuir, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1917.
Devaux, *Revue gén. des Sciences*, 1913, t. **4**, p. 143.

MARCELLIN, *Ann. Phys.*, décembre 1925.
IRREDALE, *Phil. Mag.*, 1923, t. **45**, p. 1088.
ADAM, *Proc. Roy. Soc.*. 1921, p. 99 et 1922, p. 101.
13. W. THOMSON, *Phil. Mag.*. 1881, t. **42**, p. 448.
HELMOLTZ, *Wied. Ann.*, 1886, t. **27**, p. 508.
14. BANCELIN, *Recherches sur l'adsorption des corps dissous, Thèse de Doctorat*, Paris, 1924.
15. Parmi les nombreuses recherches sur l'adsorption, voir en particulier : *Adsorption des gaz par les solides :*
CHAPPUIS, *Wied. Ann.*, 1883, t. **19**, p. 29.
TRAVERS, *Proc. Roy. Soc.*, 1906, t. **78**, p. 9.
MILLFARTH, *Drud. Ann.*, 1900, t. **3**, p. 328.
HEMPEL et VATER, *Zeit. f. Electroch. Chem.*, 1912, p. 724.
HOMFRAY, *ibid.*, 1910, p. 139 et 687.
GEDDS, *Ann. d. Phys.*, 1909, t. **29**, p. 797.
LANGMUIR, *Phys. Rew.*, 1916, t. **8**, p. 149.
SCHMIDT, *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1910, t. **57**, p. 835, etc.
Adsorption des corps dissous :
FREUNDLICH, *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1907, t. **57**, p. 835.
LACHS et MICHAELIS, *Zeit. Ann. Chem.*, 1911, t. **17**, p. 2,
BANCELIN, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1924.
TOPORESCU, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1922.
CHARRIOU, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1925.
AUDUBERT et QUINTIN, *Journ. chim. Phys.*, 1926, t. **23**.
VAN DER GRITEN, *Journ. chim. Phys.*, 1926, t. **23**.
DEVAUX et AUBEL, *P. V. de la Soc. des Sciences Phys et Nat. de Bordeaux*, 1925-1926.
16. Jacques DUCLAUX, *Les colloïdes*, Baillière, Paris.
17. SCHMIDT, *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1910, p. 689.
ARRHENIUS, *Conf. sur la Chimie-Physique*, Paris, Hermann, 1911.
LANGMUIR, *Phys. Rew.*, 1916, t. **8**, p. 149.
18. BANCELIN, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1924.
19. MICHAELIS et RONA, *Biochem. Zeit.*, 1919, t. **94**, p. 240 ; 1920, t. **97**, p. 103.
BARTELL et MILLER. *Journ. Am. chem. Soc.*, 1922, t. **65**, p. 1866.
BRAVARD et René DUBRISAY, *C. R.*, 1927. *C. R. Ac. Agriculture*, 1928.
DESBROUSSES et René DUBRISAY, *C. R.*, 1927.
19 *a*. *Chaleur d'adsorption des gaz par les solides :*
MITSCHERLICH, *Ann. Chim. Phys.*, 1843, t. **18**.
FABRE, *ibid.*, 1814, t. **1**, p. 209.
CHAPPUIS, *Wied. Ann.*, 1883, t. **19**, p. 21.
RIDEAL, *Journ. chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 309.
FORESTI, *Gazz. chim. ital.*, 1923, t. **53**, p. 487, etc.
Chaleur d'adsorption des liquides par les solides :
POUILLET, *Ann. Chim. Phys*, 1822, t. **20**, p. 141.
JUNCH, *Pogg. Ann.*, 1865, t. **125**, p. 292.
CHAPPUIS, *Wied. Ann.*, 1883, t. **19**, p. 21.
FITZGERALD, *Nature*, 1894, t. **49**, p. 293.
PARKS, *Phil. Mag.*, 1892, t. **4**, p. 240.
GAUDECHON, *C. R.*, 1913, etc.

20. Davis, *Journ. chem. Soc.*, 1911, t. **91**, p. 1666.
Schmidt *Zeit. Koll. Chem.*, 1914, t. **14**, p. 212.
Gustavson, *Zeit. Phys. Chem.*, 1916, t. **91**, p. 385.
21. René Dubrisay, *Revue des colloïdes*, 1927.
21 *a*. Euckbn, *Zeit. f. Elektroch. Chem.*, 1922, t. **28**, p. 6.
22. Constable et Palmer, cité par Rideal, p. 154.
23. Reboul, *Journ. de Phys. et du Radium*, mai 1913.
24. Smith, *Journ. Chem. Soc.*, 1923, t. **123**, p. 2088.
24 *a*. Armstrong, *Proc. Roy. Soc.*, 1921, t. **99**.
Maxted, *Journ. Chem. Soc.*, 1922.
25. Deuxième conseil de chimie de l'Institut Solvay, Paris, Gauthier-Villars, 1926 ; rapports de E. et K. Rideal, Armstrong et Hiditch, Jacques Duclaux.
26. *Ibid.*, Rapport de A. Job.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 AVRIL 1928.

Présidence de M. G. URBAIN, *président.*

Assemblée générale.

Les comptes de l'exercice 1927 et le Budget prévisionnel de 1928 sont approuvés.

Séance ordinaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Louis BLARINGHEM, Jean COULET, André GANAGGÉ, G. W. KOULIKOW, Ettore BELLONI.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Robert TARLET, ingénieur-chimiste aux Etablissements Poulenc frères, 5, rue Mignon, Paris, 15e, présenté par MM. C. POULENC et M. DELÉPINE.

MM. Virgile ARMEANO, Joseph DICK, Virgile GALEA, Constantin MACAROVICI, Eugène MACOVSKI, Ilie MURGULESCO, Virgile PETRESCO, Alexandre SILBERG, Jean TANISLAU, Mlles Lya DIMA, Florica UZESCO, Mme Victoria MEDEANO, assistants à l'Université de Cluj; présentés par MM. E. FOURNEAU et BALACEANO.

M. Jean LEBOUCQ, pharmacien, 31, rue Claude-Bernard, présenté par MM. DELANGE et BOUGAULT.

M. BARRELET, laboratoire de chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur, 26, rue Dutot, présenté par MM. FOURNEAU et TRÉFOUEL.

Sont proposés pour être membres auditeurs :

Mlle FARINOLI et M. GÉRARD, élèves à l'Institut de Chimie de Paris, présentés par MM. CARRÉ et MARQUIS.

Un pli cacheté a été déposé par Mlle M. CABANAC à la date du 30 mars 1928.

M. le Président salue MM. les professeurs Gibson et Simonsen, présents à la séance.

M. Fourneau présente dans les termes suivants un ouvrage de MM. Lucien et Désiré Leroux intitulé « *Lavoisier* » :

La mode est aux vies romancées ; nous avons eu ainsi la vie de Gœthe, celles de Racine, de Liszt, de Delacroix. MM. Lucien et Désiré Leroux présentent aujourd'hui dans la collection « Nobles Vies, Grandes Œuvres », publiée par la librairie Plon, la *Vie de Lavoisier*, petit volume de 123 pages qui n'a rien à voir naturellement avec le monument consacré à Lavoisier par Grimaux. L'ouvrage que je présente aujourd'hui est évidemment destiné au grand public. On peut se demander toutefois si la *Vie de Lavoisier* offre pour les lecteurs habituels des vies romancées un attrait particulier. Pour nous, elle est extrêmement émouvante et surprenante. L'activité intellectuelle de cet homme a été quelque chose de tout à fait extraordinaire, mais sa vie privée fut sévère, du moins MM. Leroux n'en parlent que fort peu. Ce n'est donc pas le côté piquant de l'existence de Lavoisier qui peut intéresser le Français moyen et ce dernier préférera sans doute la vie de Valentino. Dans le fond, il faut être de la partie pour voir le côté émouvant du caractère de Lavoisier. Ce qu'on peut noter d'intéressant dans sa vie, c'est cette alliance entre la science et la finance qu'il a réalisée sans intermédiaires. Il fut en somme son propre Mécène, un exemple du reste assez rare et difficile à suivre. Ce qu'on y trouve de plus intéressant encore — et cela les frères Leroux le mettent parfaitement en lumière — c'est qu'avant la Révolution et pendant la Révolution, on faisait confiance aux jeunes. La faveur du Prince ne paraît pas avoir été, dans tous les cas, un facteur plus hasardeux que nos concours. On est stupéfait quand on voit tout ce qu'a fait Lavoisier avant l'âge de 30 ans. Les missions dont il a été chargé, les fonctions publiques écrasantes qu'il assumait, et cela sans diplômes universitaires. Jusqu'à ces derniers temps les jeunes gens voyaient presque toutes les fonctions et les carrières bouchées devant eux. On arrivait trop tard au professorat, à la direction des laboratoires; on usait sa vie dans la recherche des moyens d'existence. Pour ceux qui se destinent à la carrière scientifique la situation est peut-être un peu meilleure momentanément du fait que beaucoup de chimistes désertent les laboratoires. Mais notre système de concours, rendant trop difficile ou trop ennuyeuse l'entrée de certaines carrières, sera toujours un obstacle au rajeunissement des cadres. A ce point de vue les étrangers sont plus favorisés. A Zurich on n'a pas hésité à donner la succession de Willstätter à un jeune homme de 26 ans. Mais je m'écarterais trop de mon sujet si je voulais traiter cette question à fond. Pour nous consoler de l'état actuel des choses, nous pouvons citer une phrase extraite d'une lettre qu'écrivit Lavoisier à son cousin Augez de Villers, quand il n'eut plus aucun doute sur le sort qui lui était réservé :

« Il est donc vrai que l'exercice de toutes les vertus sociales, des « services importants rendus à la patrie, une carrière utilement

« employée pour le progrès des arts et des connaissances humaines « ne suffisent pas pour préserver d'une fin sinistre et pour éviter « de périr en coupable. »

Je crois que nous avons fait des progrès depuis la Révolution. La Chimie a pris trop de place dans l'économie nationale d'un pays pour que, quelle que soit la forme du Gouvernement, on puisse songer à supprimer les chimistes.

Transposition allylique. — Quelques nouveaux exemples.

M. Prévost expose les résultats généraux de ses travaux sur les dibromures des carbures érythréniques et leurs dérivés.

Il conclut à la desmotropie entre les trois formes :

$$R\text{-}CHBr\text{-}CH{=}CH\text{-}CHBr\text{-}R'$$
$$R\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH{=}CH\text{-}R'$$
$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CHBr\text{-}CHBr\ R'$$

et à la mésomérie des glycols correspondants et de leurs acétines.

Les transpositions observées, toutes du type allylique, trouvent une explication satisfaisante dans la théorie de la synionie.

L'étude des réactions secondaires qui accompagnent la saponification aqueuse des dibromures a permis d'identifier deux classes de corps :

Les uns, provenant d'un départ de HBr aux dépens d'un Br et d'un H ne faisant pas partie de la chaîne érythrénique primitive sont de la forme :

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2X \quad \text{(dans le cas où } R'{=}CH^3\text{)}$$

Les autres provenant d'un départ de HBr aux dépens des éléments de la chaîne érythrénique sont de la forme :

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CX\text{-}R'$$

Celui dans lequel $R' = H$, $X = OH$ qui serait un énol est isolé sous sa forme aldéhydique :

$$R\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO$$

Enfin, les expériences sur la bromuration de l'érythrène, en désaccord avec celles de Griner ont confirmé celles de Thiele.

Le détail du travail paraîtra en partie aux *Annales de Chimie*, en partie au *Bulletin*.

Sur la tautomérie des dicétones α- des deux formes du méthylbenzylglyoxal.

M. Henri Moureu a préparé le méthylbenzylglyoxal C^6H^5-CH^2-CO-CO-CH^3 sous *deux formes tautomériques pures*, l'une est liquide à température ordinaire; elle cristallise par faible refroidissement et se présente alors sous forme de cristaux jaune citron, F. 17-18°; l'autre est solide à température ordinaire; elle est constituée par des cristaux blancs, F. 69-70°. L'auteur montre que le produit obtenu par Weitz et Scheffer, à partir du composé oxydocétonique C^6H^5-CH - CH-CO-CH^3 (les deux CH reliés par O) est identique à l'isomère solide, mais la constitution envisagée par Weitz et Scheffer (aldéhyde β-cétonique CHO-CH(C^6H^5)-CO-CH^3) doit être rejetée : l'isomère solide (comme l'isomère liquide) donne en effet une osazone et une quinoxaline, composés caractéristiques des dicétones α.

De l'étude comparative des formes liquide et solide vis-à-vis des mêmes agents chimiques ($FeCl^3$, $SbCl^3$, réactif de Grignard, brome) l'auteur déduit que l'isomère solide paraît être la forme énolique C^6H^5-CH=C(OH)-CO-CH^3 et l'isomère liquide la forme dicétonique C^6H^5-CH^2-CO-CO-CH^3.

Sons l'influence de traces de catalyseurs alcalins (benzylamine, diéthylaniline, pyridine, pipéridine, diéthylamine) l'isomère liquide est transformé intégralement, à froid, en isomère solide. La transformation est exothermique et sa durée dépend de la nature et de la concentration du catalyseur employé.

Chauffé en présence des mêmes catalyseurs, l'isomère solide se transforme en isomère liquide.

Cette transformation se manifeste par un abaissement de 15° du point d'ébullition de l'isomère solide et par l'apparition de la coloration jaune caractéristique de l'isomère liquide. Mais si le catalyseur employé est volatil (amines), il se produit pendant le refroidissement du produit la transformation inverse de celle qui s'est effectuée pendant la période de chauffage et le produit finalement recueilli est l'isomère solide initial : tout se passe donc, en apparence, comme si une trace de catalyseur avait abaissé de 15° le point d'ébullition de l'isomère solide.

Pour avoir une transformation non réversible de l'isomère solide en isomère liquide il suffit d'employer un alcali fixe tel que le CO^3Na^2.

Grâce à ces actions catalytiques il est donc possible de passer, à volonté, d'un isomère à l'autre.

Sur la préparation, par la bactérie du sorbose, d'un nouveau sucre réducteur à sept atomes de carbone.

MM. Gabriel BERTRAND et Georges NITZBERG ont obtenu, en faisant agir la bactérie du sorbose sur une heptite artificielle, préparée d'abord par E. Fischer, l'α-glucoheptite, un nouveau sucre réducteur qu'ils ont appelé α-glucoheptulose. Ce nouveau sucre, de formule brute $C^7H^{14}O^7$, cristallise anhydre en prismes transparents, parfois réunis en sphérocristaux. Il possède une saveur nettement sucrée, fond à + 174-175°, est lévogyre sans mutarot., $(\alpha)_D = -67°,25$. Son pouvoir réducteur est d'environ 88 0/0 de celui du glucose. Sa phénylhydrazone fond vers + 209-210°. Il n'est pas fermentescible par la levure de bière.

Présentation d'un échantillon de magnésie cristallisée.

Au four à résistance, MM. G. CHAUDRON et M. GARVIN ont obtenu de la magnésie pure cristallisée en cristaux incolores parfaitement transparents, présentant des faces ayant jusqu'à 1 cm² de surface. Des études sur les propriétés physiques de ce corps sont en cours au laboratoire de métallurgie de l'École des Mines.

SÉANCE DU VENDREDI 11 MAI 1928.

Présidence de M. G. URBAIN, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Robert TARLET, Virgile ARMEANO, Joseph DICK, Virgile GALEA, Constantin MACAROVICI, Ilie MURGULESCO, Virgile PETRESCO, Alexandre SILBERG, Jean TANISLAU. Jean LEBOUCQ, BARRELET, Mlles Lya DIMA, Florica UZESCO, Mme Victoria MEDEANO.

Sont nommés membres auditeurs :

Mlle FARINOLI, M. GÉRARD.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. André PAULIN, professeur à la Faculté de médecine, chef de laboratoire à l'hôpital Saint-Michel-Archange. à Mastaï-Québec (Canada), présenté par MM. CATHALA et R. MARQUIS.

M. Ahditti, ingénieur des Manufactures de l'Etat présenté par MM. Dubrisay et R. Marquis.

M. Constantin Kossenko, assistant de chimie à l'Institut vétérinaire d'Ukraine, rue Tarrasiwska, 14, à Charkiw (Ukraine), présenté par MM. Gabel et Kiprianov.

MM. Dubourg, ingénieur des Arts et Manufactures, 89, avenue Thiers à Bordeaux; Rouin, 155, rue François-de-Sourdis à Bordeaux; Truchet, agrégé de l'Université, professeur au Lycée de Bordeaux;

présentés par MM. Bourguel et Dupont.

M. Boisson, pharmacien, 11 et 12, boulevard de Chézy à Rennes, présenté par MM. Conduché et Dr Perrier.

MM. Nicolas Kishner, directeur des recherches au laboratoire central de l'Aniltrust, 34 Plotnlkow per. N. 6, kw. 1 à Moscou; Vsevolode Ismailsky, professeur à l'Institut pédagogique C. Liebknecht, Tchistyé Proudy 3, app. 20 à Moscou;

présentés par MM. Woroshtzow et Fourneau.

M. Jean Matti, chimiste diplômé de l'Université de Marseille, boulevard des Bains à Savary-sur-Mer (Var), présenté par MM. Karl et Raymond.

M. le Dr Medrovčić. professeur au Lycée de Sušak (Yougo-Slavie), présenté par MM. Njegovan et Fourneau.

MM. Thomas Ilibsco, professeur au Lycée de Valenii de Munte, Roumanie, et Fabien Elghozy, licencié ès sciences, 16, boulevard National à Oran, (Algérie);

présentés par MM. Grignard et Locquin.

M. Louis David, ingénieur des Mines, 9, avenue Sainte-Foy à Neuilly-sur-Seine, présenté par MM. Kling et Florentin.

M. Gabriel Zakarian, licencié ès scieuces, diplômé de l'Ecole supérieure du Pétrole, 50, rue St-André-des-Arts, à Paris présenté par Mme Demassieux et M. R. Marquis.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Die ätherischen Ole, de Gildemeister et Hoffmann, 1er vol. de la 3e édition (*Editeur :* Schimmel et Co).

The record of the celebration of the two hundredth anniversary of the founding of the American philosophical Society.

Den analytische paavisning af blegning af hvedemel, de H Jorgensen.

Un pli cacheté (no 488) a été déposé par M. Alexandre V. Mironesco à la date du 10 mai 1928.

M. MOUREU informe la Société que M. BADOCHE a commencé le 9 mai et continuera les 16, 23, 30 mai et 6 juin au Collège de France une série de conférences préparatoires aux recherches de photochimie.

Les actions de surface dans les phénomènes chimiques.

La très intéressante conférence de M. DUBRISAY paraîtra dans le *Bulletin*.

Sur l'hydrolyse du sucre par les acides : concentration en ions hydrogène et pouvoir hydrolysant.

Mlle CHAUDUN, en son nom et celui de M. H. COLIN, expose ce qui suit :

L'étude des particularités de l'hydrolyse du saccharose par les acides étendus conduit, quel que soit le facteur de variation envisagé, à cette conclusion que le phénomène, très complexe, ne saurait être attribué aux seuls ions hydrogène.

Si l'on compare les variations de la constante d'hydrolyse à celles du p_H électrométrique des liqueurs, on constate que la relation $\log \frac{k}{k'} = p_H - p'_H$ n'est jamais vérifiée, ce qui prouve que la constante d'inversion, k, n'est pas proportionnelle à la concentration en ions H des solutions, comme elle devrait être s'il s'agissait d'une réaction due aux seuls ions hydrogène et en admettant que les forces électromotrices des piles de concentrations sont rigoureusement proportionnelles à la teneur en ions H des liqueurs.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 62. — Action de la lumière sur les colorants nitrés; par MM. A. SEYEWETZ et D. MOUNIER.

(1.4.1928.)

Lorsqu'on expose à la lumière solaire ainsi qu'aux rayons ultraviolets les matières colorantes nitrées (phénols ou amines nitrés) fixées sur des supports végétaux ou animaux soit par teinture, soit par simple imbibition, on constate que ces composés ne se comportent pas comme la plupart des autres colorants qui pâlissent

ou même se décolorent complètement. Au contraire, les colorants nitrés brunissent sous l'action de la lumière ou des rayons ultra-violets.

Nous avons reconnu que cette propriété est non-seulement commune aux matières colorantes nitrées, mais aussi aux carbures nitrés qui ne renferment pas de groupements auxochromes. Les groupes OH ou NH^2 n'interviennent donc pas dans cette réaction.

Nous avons recherché d'une part, la nature de l'altération ainsi produite et d'autre part les moyens d'éviter cette altération en additionnant la substance de stabilisateurs.

Nature des modifications produites par la lumière.

Nous avons exposé comparativement au soleil (pendant les mois de juillet et août) et aux radiations ultraviolettes, une série de dérivés nitrés comprenant des matières colorantes et des corps non colorants sur les supports suivants : Soie, laine, gélatine, papier, coton, soie artificielle de viscose. soie à l'acétate de cellulose et verre. Une portion du support servant de témoin était masquée par du papier noir opaque.

Tous ces composés, colorés ou non initialement en jaune, ont donné un brunissement plus ou moins marqué sous l'action prolongée de la lumière ou des rayons ultra-violets. L'altération paraît comparable avec les différents supports que nous avons utilisés. Nous indiquons ci-dessous les composés expérimentés et les résultats obtenus après insolation.

a) *Matières colorantes nitrées.* — Ortho et para nitrophénol, di- et tri-nitrophénols, di et tri-nitrophénétols, ortho et para-nitraniline, dinitrodiphénylamine, jaune de Martius (dinitro-α-naphtol), jaune naphtol S (dérivé sulfonique du précédent) et Aurantia.

Les brunissements les plus intenses sont obtenus avec les corps suivants : paranitrophénol, di- et trinitrophénols, paranitraniline, jaune de Martius et jaune naphtol S.

Sur soie à l'acétate de cellulose notamment, il est à remarquer que les amines nitrées en ortho sont peu sensibles à la lumière alors que leurs isomères nitrés en para manifestent une sensibilité aussi grande que sur les autres fibres.

b) *Composés non colorés.* — Nitrobenzène, dinitrobenzène, dinitrotoluène, trinitrométaxylène, mono-, di- et trinitronaphtalène.

Ces composés, bien qu'ils ne colorent pas le support, brunissent tous très fortement à la lumière, sauf le trinitrométaxylène qui ne donne qu'une faible coloration brune. Les essais faits sur plaques de verre montrent que l'altération des colorants nitrés ne nécessite pas la présence d'un support organique, bien que ce dernier accélère notablement la réaction.

Le brunissement de la fibre n'est qu'un stade intermédiaire qui précède sa décoloration, mais il se produit après une exposition beaucoup plus courte que celle qui correspond à la période de décoloration (environ 10 fois moindre). Lorsqu'on expose pendant le

temps nécessaire à la production de ce deuxième phénomène, la fibre subit elle-même un brunissement très faible qui peut être confondu avec celui qui provient de la décoloration progressive du dérivé nitré. Toutefois, si l'on compare cette dernière à une fibre témoin, on observe une teinte résiduelle plus marquée avec la fibre imprégnée de dérivé nitré qu'avec le témoin.

Nature des réactions.

Pour déterminer la nature des réactions produites, nous avons examiné d'abord si l'altération est due à une réduction ou à une oxydation engendrée par les radiations chimiques en essayant si le brunissement peut être supprimé ou atténué, par addition d'un oxydant ou d'un réducteur au dérivé nitré.

Ces essais ont été faits avec le dinitrobenzène, la trinitraniline, l'orthonitrophénol et l'acide picrique. Dans ce but, les supports ont été imprégnés ou teints avec des solutions aqueuses ou hydro-alcooliques renfermant un poids de substance correspondant à 2 0/0 du poids de la fibre.

Après dessiccation, les surfaces ainsi imprégnées ont été divisées en deux parties dont l'une était conservée comme témoin et l'autre imbibée d'une solution à 1 0/0 des oxydants et réducteurs suivants.

Oxydants. — Eau oxygénée, bichromates de potassium et d'ammonium, chromate de potassium, nitrates de soude, de plomb, d'argent, d'urane ; chlorate, bromate, iodate, periodate de potassium, arséniate de sodium, persulfate d'ammonium, ferricyanure de potassium, sulfate et chlorure ferrique, percarbonate de potassium.

Réducteurs. — Arsénite, sulfite, bisulfite, hyposulfite, hydrosulfite, sulfure de sodium, ferrocyanure de potassium, nitrite de sodium, sulfate et chlorure ferreux, chlorures cuivreux et stanneux.

Les échantillons ont été exposés à la lumière en même temps que le témoin exempt de substance oxydante ou réductrice en en masquant une partie par du papier noir pour pouvoir juger de l'intensité du brunissement produit.

Nous avons reconnu que les réducteurs agissent comme sensibilisateurs alors que les oxydants se comportent comme stabilisateurs. On peut donc admettre que dans ce cas les radiations lumineuses produisent une réduction.

Influence de la nature du gaz dans lequel a lieu l'insolation.

Nous avons examiné comment varient les résultats d'insolation de la fibre quand on modifie le milieu, d'une part en employant de l'air sec, d'autre part en remplaçant celui-ci soit par un gaz inerte, tel que le gaz carbonique ou l'azote, soit par de l'hydrogène ou de l'oxygène. Ces essais ont eu lieu dans des récipients en verre

Pyrex qui est d'une bonne perméabilité aux rayons ultra-violets. On a exposé comparativement un témoin dans ce même récipient en utilisant une atmosphère d'air humide.

Dans l'air sec et dans les gaz inertes, les résultats ont été les mêmes que dans l'air humide. Par contre, l'hydrogène a produit, comparativement au témoin une faible sensibilisation tandis que dans l'oxygène on remarque, au contraire, une stabilisation très nette.

Isolement du produit d'insolation.

Nous avons essayé d'isoler le produit d'insolation du dérivé nitré initial dans le cas d'un phénol, d'une amine, ou d'un carbure nitré en choisissant l'*acide picrique*, la *trinitraniline* et le *dinitrobenzène*.

Parmi les divers supports expérimentés, le coton est le seul qui nous ait permis d'obtenir une séparation satisfaisante du dérivé nitré et de son produit d'altération.

Nous avons donc opéré sur de grandes surfaces de calicot bien débarrassées de leur apprêt par l'eau bouillante et imprégnées de solution de corps nitré. Un lavage prolongé à l'eau élimine, en effet, sur ce support l'excès de composé nitré tandis que le produit d'altération par la lumière se comporte comme un véritable colorant substantif et reste fixé sur la fibre. De plus, il peut, comme tous les colorants substantifs, jouer le rôle de mordant vis-à-vis des colorants basiques tels que bleu méthylène, safranine, fuschine, etc...

Nous réservions l'essai témoin sur coton seul pour démontrer que l'exaltation de l'affinité du colorant basique pour la partie insolée n'est pas due simplement à la formation d'oxycellulose sous l'influence des rayons ultra-violets. On sait, en effet, que les produits d'oxydation des celluloses se teignent bien mieux que la cellulose elle-même avec les colorants basiques. Cependant, pour une durée relativement faible de l'insolation, suffisante pour produire un fort brunissement du produit nitré, on n'a pas de différence appréciable, au point de vue de la teinture dans le cas de la fibre témoin exempte de dérivé nitré.

D'autre part, si on remplace la cellulose par de l'oxycellulose et qu'on l'imprègne de dérivé nitré. celui-ci brunit comme sur le coton ce qui semble prouver que le brunissement n'est pas dû à l'hydrogène produit lors de la transformation à la lumière de la cellulose en oxycellulose.

Le produit d'insolation résiste à l'action de l'eau bouillante ainsi qu'à celle des solvants organiques. Nous n'avons pu l'éliminer que par un traitement alcalin (soude caustique à 2 0/0) et précipitation par un acide

Avec l'acide picrique notamment, nous avons pu extraire ainsi un produit brun pulvérulent qui peut être fixé à nouveau sur le coton en milieu faiblement acide.

On peut utiliser également une autre méthode pour isoler le produit d'insolation du dérivé nitré sans faire intervenir pour son

extraction le traitement alcalin qui peut dissoudre de l'oxycellulose.

Cette méthode consiste à imprégner sur ses deux côtés une grande surface de calicot avec une solution concentrée de dérivé nitré dans l'acétone et à laisser évaporer cette solution à la surface de la fibre. On a ainsi ce produit à l'état très divisé. Nous opérions sur le métadinitrobenzène. Après insolation sur les deux faces, on lave à l'eau. Il se dépose un produit brun clair dans une solution légèrement colorée en brun. Après filtration, on lave le précipité à l'alcool qui élimine le dinitrobenzène non transformé en ne dissolvant que de très petites quantités du produit d'insolation. Lorsqu'on a complètement éliminé le dérivé nitré, il reste une substance brun clair.

Propriétés du produit d'insolation du métadinitrobenzène.

Ce produit se présente sous la forme d'une poudre amorphe brun clair, peu soluble dans l'eau, l'alcool et les divers solvants organiques. Il commence à fondre vers 120°, puis se pyrogène et se décompose complètement vers 200°. On a donc vraisemblablement affaire à un mélange. La faible quantité que nous avons pu extraire ne nous a pas permis de séparer les constituants de ce mélange. L'analyse qualitative permet d'y caractériser l'azote à l'état nitré mais pas de groupe aminé. Le produit est soluble dans les alcalis, ce qui indique la présence d'un groupement à caractère acide. Mis en suspension dans l'eau acide, il se fixe directement sur le coton. La solution aqueuse mère d'où a été séparé le produit insoluble est acide et faiblement colorée en jaune. On peut y déceler de petites quantités d'acide nitrique.

Hypothèse sur la constitution du produit d'insolation.

Nous avons montré que dans l'action de la lumière sur les dérivés nitrés la présence des groupes OH ou NH^2 n'était pas nécessaire pour que le brunissement se produise. L'action de la lumière ne paraît donc porter que sur les groupes NO^2. En outre, les oxydants étant des stabilisateurs et les réducteurs des sensibilisateurs, il est vraisemblable qu'il s'agit d'une réduction partielle du groupe NO^2 qui ne se poursuit pas jusqu'à la formation d'amine puisqu'on ne peut pas caractériser de groupe NH^2. D'autre part, le produit d'insolation, qui est coloré en jaune brun, teint directement le coton et peut servir de mordant pour les colorants basiques. Ces propriétés militent en faveur de la formation d'un dérivé azoxyque. Dans le cas du métadinitrobenzène, il se formerait du 3.3'-dinitroazoxybenzène :

NO^2 NO^2 NO^2 NO^2 → NO^2 NO^2

N—N

O

Or, Kögel (1) a montré que ces dérivés azoxyques se transposent en oxyazoïques sous l'action de la lumière d'après le schéma suivant :

Vérification de l'hypothèse de la formation d'un dérivé azoxyque.

Nous avons dosé l'azote total du produit d'extraction par la méthode de Dumas. Les résulats de l'analyse sont les suivants :

N 0/0 trouvé	Calculé pour $O\langle \begin{smallmatrix} N-C^6H^4-NO^2 \\ \vert \\ N-C^6H^4-NO^2 \end{smallmatrix}$	Calculé pour $C^6H^4\langle \begin{smallmatrix} NO^2 \\ NO^2 \end{smallmatrix}$
19.06	19.4	16.7
18.7	»	»

La teneur en azote est donc très voisine de celle du dinitroazoxybenzène ou de son isomère le dinitrooxyazobenzène. Cette teneur est notablement supérieure à celle du dinitrobenzène qui ne renferme que 16,7 0/0 d'azote. Nous avons cherché à identifier le dinitrooxyazobenzène par ses propriétés. La réduction par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique donne une solution incolore qui traitée par l'acide nitreux forme une matière colorante brune ayant tous les caractères de la « Vésuvine » obtenue par action de l'acide nitreux sur la métaphénylènediamiue. Comme le produit est exempt de dinitrobenzène, la métaphénylènediamine a donc vraisemblablement pris naissance par réduction du dinitroazoxybenzène. La solubilité du composé dans les alcalis milite en la faveur de la présence du groupe hydroxyle. Nous avons essayé de confirmer l'existence de cette fonction en copulant avec du chlorure de diazobenzène pour former un colorant azoïque. Toutefois, la copulation est très lente probablement parce qu'il n'y a qu'une position ortho libre par rapport à l'oxhydrile.

Pour contrôler d'une façon plus complète les propriétés de ce corps nous avons préparé le dinitroazoxybenzène en réduisant le métadinitrobenzène par la soude à 10 0/0. L'isomérisation se fait par chauffage à 140° du dérivé azoxyque dans l'acide sulfurique. Le dérivé azoxyque fond à 142-143° et l'oxyazoïque à 172°. Le premier est une poudre brun clair et le second est jaune clair. Les propriétés de ces composés ont été identifiées avec celle du produit d'insolation du métadinitrobenzène.

(1) Kögel, *Photogr. Korrespond*, avril 1927, p. 1063.

Conclusions.

Les essais précédents permettent d'admettre l'hypothèse d'une action réductrice produite par la lumière sur les dérivés nitrés avec formation d'un dérivé azoxyque brun, puis oxyazoïque jaune par migration de l'oxygène en ortho. Cette réduction a lieu probablement aux dépens de la fibre elle-même et d'une certaine quantité de la substance nitrée. C'est ce qui expliquerait la faible proportion d'acide nitrique que l'on a pu déceler dans les eaux de lavage après insolation du produit et qui proviendrait de l'oxydation du groupe nitré.

Avec l'acide picrique, par exemple, on aurait la réaction suivante :

OH OH OH OH

NO^2 NO^2 NO^2 NO^2 → NO^2 NO^2 NO^2 NO^2

NO^2 NO^2 N —— N

O

OH OH

→ NO^2 NO^2 NO^2 NO^2

OH

N ═══ N

Le dérivé oxyazoïque lui-même n'est pas solide à la lumière. Il peut réagir de nouveau par ses groupes NO^2 ou bien donner les produits de décomposition des azoïques lorsque, l'action de la lumière se prolongeant, la décoloration commence à se produire. Dans le cas des dérivés polynitrés, il peut se former des composés polyazoxyques colorés en brun. Ces corps ont peut-être une analogie avec les substances de « nature humique et mal définie », mentionnées par Loby de Bruyn (2) dans la réduction ménagée du dinitrobenzène par la soude à 10 0/0.

N° 63. — Sur l'origine du pétrole; par M. J. A. LE BEL.

(20.4.1928.)

Nous possédons sur ce sujet 3 théories :

La 1re attribue sa formation à la fermentation de matières organiques, animales ou végétales ; la production du gaz des marais en est le seul exemple connu. La seconde théorie invoque la décom-

(2) Loby de Bruyn, *Rec. Travaux Chim. Pays-Bas*, 1894, t. **13**, p. 118.

position de la houille, sous l'influence de la chaleur, et sous la pression exercée par les couches qui la surmontent ; les produits seraient le pétrole et l'anthracite. M. Engler, de Carlsruhe, a réalisé cette expérience sur des quantités assez considérables de houille ou de bois ; le pouvoir rotatoire du pétrole s'explique très bien dans cette théorie, mais la présence d'asphaltènes solubles dans le sulfure de carbone, et renfermant du fer, du silicium, du cuivre et de traces d'argent, s'explique mal dans un produit provenant d'une distillation faite dans ces conditions.

En Amérique les couches de charbon sont surtout constituées par de l'anthracite, la présence du pétrole dans les environs, même à des distances assez fortes, semble donc justifier cette théorie, mais dans l'Ancien Continent les grands gisements de pétrole des environs de la mer Caspienne, et ceux de Mésopotamie, ne paraissent en rapport avec aucun gisement d'anthracite.

La 3e théorie, celle de Mendelejeff échappe à cette dernière critique, car elle ne nécessite pas la présence de combustibles naturels ; elle attribue la formation du pétrole à la réaction de l'eau sur les métaux de la ferrisphère : Cette réaction peut se réaliser au laboratoire ; la présence des métaux dans les asphaltènes ne trouve d'explication que par cette théorie ; elle rend compte aussi de la grande concentration de pétrole que l'on observe à des endroits comme Bakou ou en Mésopotamie ; on sait que depuis plus de 3.000 ans le gaz des marais apparaît spontanément près de Bakou, à la surface de la terre, et qu'il était recueilli et canalisé vers l'autel du Temple du Feu, pour un culte qui a continué jusqu'au siècle dernier. D'un autre côté, les sondages des environs de Bakou fournissent des quantités énormes d'huile depuis près d'un siècle, et la production n'a pas l'air de s'arrêter ; ce sont probablement ces circonstances qui ont inspiré à Mendelejeff sa théorie, laquelle d'un autre côté soulève d'assez grandes difficultés, qui n'existeraient pas si la croûte terrestre reposait directement sur la ferrisphère. il est probable que la couche de lave interposée était continue au début des formations géologiques et qu'elle s'opposait d'une façon absolue au passage de l'eau. Mais par la suite, la température de la lave a dû diminuer et devenir insuffisante pour maintenir en fusion l'argile réfractaire et le quartz ; on peut donc concevoir que sous certains morceaux de la croûte terrestre, il se soit formé des piliers pénétrant de plus en plus profondément dans la lave. Cette formation peut être due soit à l'accumulation de poussières amenées par le vent sur le morceau de croûte en question, soit à l'écrasement de celui-ci sous l'action de forces tangentielles, qui amènent des morceaux voisins à chevaucher, ou bien à écraser le haut du pilier, diminuant ainsi sa largeur pour augmenter sa hauteur ; enfin celle-ci peut augmenter encore par l'action d'eau d'infiltration sur la lave elle-même en enlevant la potasse des feldspaths, et produisant du kaolin réfractaire qui viendra par en bas s'ajouter au pilier. Ces réactions ont dû exiger des temps énormes, mais la nature disposait pour cela de toute la durée des périodes archéenne et cambrienne.

Une fois la ferrisphère atteinte par le bas du pilier : celui-ci pou-

vait servir de mèche pour amener l'eau au contact des métaux fondus. Ici, une nouvelle question intervient : L'eau peut-elle circuler dans les roches solides en quantité suffisante pour produire le pétrole existant? Pour tâcher de nous en rendre compte nous avons fait l'expérience suivante :

Un cylindre de granit, très dur et compact, a été coiflé par la partie supérieure d'un flacon de verre coupé en deux, et mastiqué sur le granit; sur le goulot du flacon était également mastiqué un tube de verre d'un mètre environ, d'un diamètre dix fois moindre.

Le tout était entièrement rempli d'eau distillée, on observe une baisse du niveau de l'eau dans le tube d'environ 1 millimètre par jour, ce qui correspond au passage d'un centième de millimètre dans le granit. Cela peut sembler encore très peu, cependant au bout de l'année il passerait 3 ou 4 millimètres. Quant à la pression, elle peut s'augmenter de la hauteur du pilier en même temps que le frottement. Dans la Nature il faut compter qu'à la partie supérieure du pilier, le passage de l'eau est facilité par des failles et des porosités qui peuvent exister jusqu'à la profondeur où se produit l'écrasement des matériaux, qui est, dit-on, de 10 kilomètres; mais en s'en tenant à l'expérience ci-dessus, on arrive déjà à calculer qu'il passe annuellement 3 kgr. d'eau par mètre carré, et il est raisonnable de penser que ces 3 kgr. peuvent produire par leur action sur la ferrisphère *un gramme* de pétrole : ce poids doit être multiplié par la surface du pilier et par le temps : prenons, par exemple, le Thibet, qui parait correspondre aux conditions géologiques sus-énoncées; sa surface est d'environ 500.000 km. carrés, ce qui donne 500.000 tonnes de pétrole par an.

Supposons que cette réaction ait continué pendant tout le crétacé et le tertiaire, dont la durée peut s'évaluer à 10 milliards d'années au moins, cela nous amène à estimer la production totale de pétrole pendant ce temps à *cinq mille milliards de tonnes*, chiffre certainement supérieur à la quantité de pétrole qui existe à la périphérie du Thibet, mais il faut tenir compte des pertes qui ont dû se produire.

On peut donc admettre que la dernière théorie explique la formation d'une partie des pétroles de l'Ancien Continent. Quant à l'oxygène de l'eau dont l'hydrogène a formé le pétrole, il produira du protoxyde de fer qui est une base assez forte et se dissoudra dans la lave, qui deviendra plus fusible et plus lourde en constituant des basaltes qui vont se déplacer et pourront s'introduire dans d'autres parties de la croûte terrestre, dont la densité va fortement augmenter. En vertu de la loi d'isostasie, ces parties de croûtes plus denses, doivent être plus minces et former le fond des mers les plus profondes. Nous trouvons donc là l'explication de la formation des grandes fosses abyssales allant jusqu'à des profondeurs de 8.000 à 9.000 mètres, qu'on rencontre dans l'Océan Pacifique.

D'un autre côté, les piliers en terre réfractaire étant plus légers, peuvent s'élever à de grandes hauteurs au-dessus de la mer.

Le résultat de ces phénomènes sera d'accroître de manière continue le relief des montagnes, et les profondeurs des abîmes océa-

niques; les montagnes des planètes doivent donc être d'autant plus élevées que leur âge est plus avancé.

Une théorie que j'ai exposée dans la « Cosmologie rationnelle » indique que les planètes sont d'autant plus vieilles qu'elles sont plus rapprochées du Soleil; Vénus qui est dans ce cas par rapport à la Terre, et qui de plus est à peu près de même dimension, doit donc posséder des montagnes plus élevées; c'est justement ce qui a lieu, car les astronomes leur trouvent une hauteur d'environ six fois celle des nôtres.

Nous estimons que ces recoupements contribuent à rendre défendable la théorie de Mendelejeff, qui, au premier abord, apparaît hérissée de difficultés.

N° 64. — Sur les glycérines acétyléniques linéaires en C^5; par R. LESPIEAU.

(7.5.1928.)

Poursuivant l'étude de l'action du dimagnésien de l'acétylène sur divers corps, pris en quantité médiocre, je me suis adressé au dichlorure d'acroléine, et j'ai pu arriver ainsi au pentinetriol $CH \equiv C.CHOH.CHOH.CH^2OH$, c'est-à-dire à une glycérine acétylénique vraie, la plus simple, et je crois la seule connue, de ce genre de corps. En même temps, j'ai rencontré deux tétrachlorhydrines d'hexites acétyléniques.

Il m'a paru intéressant de comparer la glycérine précédente à son isomère $CH^2OH.C \equiv C.CHOH.CH^2OH$. Je me suis adressé pour y arriver à l'action de l'aldéhyde chlorée sur le magnésien de l'éther méthylpropargylique (dont j'ai montré anciennement l'aptitude à réagir). Mais si j'ai obtenu divers dérivés de la glycérine en question, j'ai renoncé à celle-ci, parce que le coût, au moins par cette méthode, en serait trop élevé.

1° Partie : *Glycérine $CH \equiv C.CHOH.CHOH.CH^2OH$.*

La dichlorhydrine $CH \equiv C.CHOH.CHCl.CH^2Cl$ se produit dans l'attaque du dimagnésien de l'acétylène $C^2Mg^2Br^2$, un quart de molécule, par 50 grammes de dichlorure d'acroléine fraîchement distillé, en présence de beaucoup d'éther. L'opération doit être menée lentement, et il faut agiter énergiquement. On lui laisse pendant 24 heures le temps de s'achever, après quoi on acidule et extrait à l'éther. Ce solvant étant chassé on peut distiller soit dans le vide, soit dans un courant de vapeur d'eau. Ce dernier procédé est préférable, il est plus simple, il donne un rendement meilleur, en outre il n'offre pas les dangers de l'autre.

Si cependant on veut distiller sous pression réduite on peut se servir d'un bain de paraffine dont on amènera la température lentement à 180° au maximum; on recueillera ainsi un liquide passant

vers 95° sous 13 mm. (7 à 13 0/0 du poids de dichlorure utilisé) qui est la dichlorhydrine en question.

Redistillée, cette dichlorhydrine passe à 90-91° sous 12 mm. A 23° sa densité égale 1,306 et son indice D 1,500, d'où R. M. 35,45, la théorie voulant 34,64. On y a trouvé 46,29 de chlore, théorie 46,40. Le poids moléculaire doit être 153, une cryoscopie acétique a indiqué 152.

L'épichlorhydrine $CH{\equiv}C.\overbrace{CH.CH}^{O}.CH^2Cl$ provient de l'attaque du corps précédent par la potasse. On a d'abord essayé l'action de cette base fondue, puis pulvérisée au sein de l'éther, méthode qui réussit souvent, et qui en particulier donne de bons résultats avec la chlorhydrine $CH{\equiv}C.CHOH.CH^2Cl$. Malgré la similitude des deux cas, cette méthode ne réussit pas ici, on n'obtient que des traces de l'épichlorhydriue cherchée, tandis qu'il se fait abondamment une résine jaune non chlorée, soluble dans l'acide acétique, ce qui a permis d'en faire une cryoscopie, laquelle a indiqué un poids moléculaire voisin de 182.

On a alors attaqué la dichlorhydrine (22 gr) par une solution de potasse à 10 0/0, prise en quantité théorique. On agite l'ensemble des deux liquides pendant 4 heures, puis on extrait à l'éther le mélange final. On arrive ainsi à l'épichlorhydrine avec un rendement de 85 0/0 du théorique.

Cependant ayant recommencé avec 100 grammes de dichlorhydrine et la quantité voulue de potasse à 10 0/0, il m'est arrivé de n'obtenir guère que de la résine jaune, il semble donc qu'il ne faille opérer que sur peu de matière à la fois.

L'épichlorhydrine obtenue est un liquide incolore, dont l'odeur rappelle beaucoup celle de l'épichlorhydrine ordinaire; elle bout à 58-60° sous 20 mm., et à 152° sous la pression ordinaire. A 23° on lui a trouvé: densité 1,159 ; n_D 1,472 ; d'où R. M. 28,14, théorie 27,60. On rencontre ici une exaltation, comme je l'ai toujours observé chez les corps possédant le groupement $CH{\equiv}C.\underbrace{CH.CH}_{O}$.

L'analyse de cette épichlorhydrine a indiqué pour cent : 30,21 de chlore, théorie, 30.47

La monochlorhydrine $CH{\equiv}C.CHOH.CHOH.CH^2Cl$ s'obtient par hydratation de l'épichlorhydrine : dans une fiole on met 12gr,5 d'oxyde et 25 gr. d'eau; on bouche et on maintient à 100° pendant 30 heures. On chasse ensuite l'eau par ébullition à 30° dans le vide. Le résidu donne sous 16 mm. deux grammes de liquide passant avant 133°, neuf grammes et demi passant de 133 à 136° et quelques gouttes passant de 140 à 145°.

A la deuxième distillation on obtient la monochlorhydrine passant à 131-132° sous 16 mm. Ce liquide sirupeux possède à 16°, densité 1,289 ; n_D 1,504 ; d'où R. M. 30,90 la théorie voulant 31,22. La cryoscopie acétique lui assigne un poids moléculaire 136, théorie, 134.5. On y a trouvé 26,51 de chlore, théorie 26.39.

Abandonnée à elle-même cette monochlorhydrine s'est prise en

masse : ou a essoré les cristaux, qui paraissent déliquescents avant cet essorage, mais ne le sont pas après. On les fait recristalliser par évaporation de leur solution dans le benzène ; il se dépose au début de très petites aiguilles blanches, mais celles-ci se feutrent rapidement, donnant une sorte d'ouate très blanche ; elles fondent à 41-42°. On y a dosé le chlore à nouveau et l'on a trouvé 26,47. La théorie prévoirait ici plusieurs isomères, il semble bien qu'il n'y en ait qu'un présent.

La méthyline CH≡C.CHOH.CHOH.CH^2OCH^3 a été obtenue en ajoutant à 28 gr. de la chlorhydrine précédente la quantité théorique de sodium dissoute dans un excès d'alcool méthylique. La réaction termiuée on filtre, évapore l'alcool et distille sous pression très réduite. On a ainsi surtout des goudrons tenant du sel en solution, et après distillation du cinquième de la masse environ il se produit une décomposition explosive. On a pu cependant recueillir au début quelques grammes de méthyline, liquide visqueux, passant à 100° sous 3 mm. environ, ayant à 17° densité 1,12 ; n_D 1,473 ; d'où R. M. 32,56, théorie 32,53. Une cryoscopie acétique indique 136, théorie 130. On y a trouvé : 0/0 C 54,99, H 7,79 ; théorie 55.38 et 7,69.

Ce corps s'obtiendrait certainement bien mieux si l'on possédait l'oxyde CH≡C.CHOH.CH.CH^2 (pont O entre CH et CH^2) (en le faisant agir sur l'alcool méthylique) mais je n'ai pas réussi à préparer cet oxyde à partir de la monochlorhydrine.

La glycérine CH≡C.CHOH.CHOH.CH^2OH a été obtenue en saponifiant sa monochlorhydrine, 11 grammes, par la chaux en présence d'un grand excès d'eau, 44 gr., à la température de 90° maintenue pendant 20 heures. On a ensuite filtré, dosé le calcium dans le filtrat, ajouté la quantité voulue d'oxalate d'ammoniaque, quelques gouttes d'ammoniaque, et filtré à nouveau 24 heures plus tard. On a alors concentré dans le vide à 30°, ce qui a provoqué le dépôt de 3gr,5 de chlorhydrate d'ammoniaque. On a ensuite repris par l'alcool absolu filtré, et distillé dans le vide. On a ainsi recueilli 5 gr. d'un liquide épais, à peine jaunâtre, passant à 156-159° sous 4 mm. environ (sous la même pression la glycérine ordinaire, prise cristallisée, passait à 151°,5). On a trouvé pour ce pentinetriol à 25° : densité 1,217 ; n_D 1,489 ; d'où R. M 27,51, théorie 27,86. *Analyse.* — C 0/0, 51,31 ; H, 6,97 ; théorie 51,72 et 6,89.

La triphényluréthane de la glycérine précédente a été obtenue en abandonnant à lui-même pendant 15 jours un mélange de 0gr,78 de glycérine avec la quantité théorique de carbanile. La masse liquide et non homogène au début s'était complètement solidifiée, en une masse dure de cristaux blancs enchevêtrés. On a broyé cette masse, l'a lavée avec de l'éther pour enlever une trace de carbanile, et l'a dissoute dans l'alcool bouillant. En ajoutant à cette solution assez d'eau pour provoquer un trouble à 60°, réchauffant et laissant refroidir, on a obtenu la triuréthane en courtes aiguilles prismati-

ques, fondant à 204-206° (non corrigés), solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. On y a trouvé: C 0/0, 66,49; H, 4,97; théorie, 65,96 et 4,86.

Action de ces corps sur les réactifs des corps acétyléniques vrais. Le chlorure cuivreux ammoniacal précipite quand on lui ajoute la dichlorhydrine ou l'épichlorhydrine, les autres corps ne précipitent pas. La monochlorhydrine, la monométhyline, la glycérine jaunissent assez vite le chlorure cuivreux humide; avec la triphényluréthane de la glycérine je n'ai pu observer aucune action sur le chlorure cuivreux soit humide, soit ammoniacal, ce qui doit tenir à son insolubilité dans l'eau.

Le nitrate d'argent en solution alcoolique précipite par tous les corps précédents (sauf avec la triphényluréthane, peut-être) mais il ne m'a pas été possible d'analyser les précipités, car rapidement ils se décomposent avec dépôt d'argent. Avec l'azotate d'argent ammoniacal la réduction est pour ainsi dire immédiate surtout par la glycérine.

Deux tétrachlorhydrines $CH^2Cl.CHCl$ $CHOH.C\equiv CHOH.CHCl.CH^2Cl$, au moins, se forment en même temps que la dichlorhydrine décrite au début. Quand celle-ci a distillé il reste un goudron, dans lequel au microscope on voit de petits cristaux, mais on ne peut les isoler ni par liltration, ni par séjour sur assiette poreuse. A la distillation ce goudron se décompose rapidement d'une façon explosive et le ballon peut éclater.

Mais il est arrivé une fois que d'assez gros cristaux, isolables par filtration, se soient trouvés dans le liquide d'où on s'apprêtait à extraire la dichlorhydrine (probablement parce qu'on avait employé une quantité de dichlorure d'acroléine plus grande que d'habitude). On les a repris par le benzène bouillant et on a fractionné les dépôts formés par refroidissement, puis par évaporation. On a recommencé avec les fractions recueillies les mêmes opérations, en ayant recours cette fois au chloroforme. On isole ainsi assez rapidement la majeure partie d'un premier corps, moins soluble que le reste. On l'obtient ensuite en beaux cristaux prismatiques de 3 à 4 mm. de côté par évaporation de sa solution acétique. Il fond à 139-139°,5. On y a trouvé 0/0 chlore 50,50; une cryoscopie acétique lui assigne un poids moléculaire 287. Ces nombres correspondent bien à la formule donnée plus haut qui veut 50,71 et 280. La mesure cryoscopique avait été faite sur une solution contenant 1,2665 pour 39 d'acide acétique, l'abaissement trouvé a été 0°,44. Je crois que cette solution était sursaturée, mais il ne s'est pas déposé du corps dissous au cours de la mesure.

Ce premier composé est accompagné d'isomères; la théorie prévoit en tout 6 de ces tétrachlorhydrines, or les queues de cristallisation de celle que nous venons de décrire fournissent des cristaux tout différents, bien plus solubles, et qu'on amène facilement à fondre entre 98 et 104°. Mais il devient très pénible de resserrer cet intervalle; malgré de nombreuses cristallisations il restait cons-

tant, quelque solvant qu'on utilisât. Cependant en sacrifiant presque tout le produit on a isolé des cristaux fondant à 96,5-97°,5, donnant à l'analyse 51,28 0/0 de chlore. Il ne s'en trouvait pas assez pour faire une cryoscopie, mais avec les cristaux 98-101° on a trouvé 275. On a donc bien là un deuxième isomère, mais il est possible qu'il en existe plus de deux dans le mélange primitif.

IIe Partie : Glycérine $CH^2OH.C{\equiv}C.CHOH.CH^2OH$.

La chlorométhyline $CH^2Cl.CHOH.C{\equiv}CH^2OCH^3$ est un liquide bouillant à 117,5-118°,5 sous 12 mm. On lui a trouvé à 24° : densité 1,172 et n_D 1,485, d'où R. M. 36,35, théorie 35,94 ; chlore 0/0 24,00, théorie 23,90. Cryoscopie acétique 153, théorie 148,5.

On l'obtient en faisant agir l'aldéhyde monochlorée sur le magnésien mixte de l'éther méthylpropargylique, mais on ne peut l'extraire directement du produit de cette réaction, car après acidulation, extraction à l'éther, et expulsion de ce solvant on a une masse qui se décompose d'une façon explosive, si on veut distiller. Aussi l'a-t-on préparée en fixant de l'acide chlorhydrique sur l'épiméthyline correspondante (voir plus loin).

Dans 10 gr. de cet oxyde refroidi à 0° on envoie 3gr,25 d'acide chlorhydrique gazeux, abandonne 2 heures, neutralise avec une solution de carbonate de potassium, extrait à l'éther et distille dans le vide. Le rendement est de 65 0/0 du rendement théorique. Les essais faits avec des solutions aqueuses d'acide donnent de mauvais rendements, l'oxyde s'hydrate en partie, et se condense en partie avec la monométhyline formée.

L'épiméthyline $\overbrace{CH^2.CH}^{O}.C{\equiv}C.CH^2OCH^3$ est un liquide incolore, jaunissant un peu avec le temps. Son odeur est légèrement piquante, elle bout à 75-76° sous 15 mm. Elle a à 26° : densité 1,024, n_D 1,4573, d'où R. M. 29,83, théorie 29,10 ; ici encore on a une exaltation. Diverses mesures cryoscopiques en solution acétique ont donné 116 et 108, théorie 112. On y a trouvé C 64,09 ; H 7,26 ; il faut 64,28 et 7,14.

Pour avoir ce corps on fait agir l'aldéhyde chlorée sur un excès du magnésien $BrMgC{\equiv}C.CH^2OCH^3$ en ringardant fréquemment la masse qui devient assez solide au sein de l'éther. On abandonne plusieurs jours, puis acidule et extrait à l'éther. On chasse le solvant, chauffe quelque temps à 80° dans le vide pour dessécher, ajoute 4 volumes d'éther après refroidissement, puis de la potasse fondue pulvérisée (peu à peu 20 gr. pour 33 gr. d'extrait sec). On décante ensuite, lave bien à l'éther le solide restant, et distille au bain de sel, d'abord à la pression ordinaire, puis dans le vide. Il ne reste presque rien dans le ballon. On rectifie ensuite ; le rendement, compté à partir de l'aldéhyde chloré est de 20 à 25 0/0 de ce que devraient fournir les deux opérations magnésiennes et potassique si leur rendement était total.

La monométhyline $CH^2OH.CHOH.C{\equiv}C.CH^2OCH^3$ bout à 155-156° sous 12 mm. et à 163° sous 18 mm. A 22° on lui trouve : densité 1,1274, n_D 1,481 ; d'où R. M. 32,81, théorie 32,56. Cryoscopie acétique 132, théorie 130. *Analyse.* — C 55,30 ; H 7,39 ; théorie 55,37 et 7,69.

Elle s'obtient par simple action de l'eau en excès (10 gr. pour 5) sur l'oxyde précédent. On peut opérer à froid, mais on gagne du temps en opérant à 100° en tube scellé. Il suffit de 5 heures de chauffe et probablement de moins encore. L'addition d'un catalyseur, SO^4H^2 par exemple, est inutile et peut être nuisible. Le rendement dépasse 90 0/0 du rendement théorique.

La diméthyline $CH^3OCH^2.CHOH.C{\equiv}C.CH^2OCH^3$ bout à 115° sous 10 mm. J'avais trouvé d'abord 119-120° sous 12 mm., mais avec une quantité de matière petite, et probablement moins pure, préparée par action du méthylate de sodium sur la monochlorhydrine décrite au début de cette deuxième partie. C'est une mauvaise méthode de préparation, qui fournit, en outre de la diméthyline, une grosse quantité d'un corps non halogéné, passant à 207-210° sous 10 mm. et dont le poids moléculaire cryoscopique, dans l'acide acétique, égale 269, peut être un éther oxyde de la monométhyline qui exigerait 242.

On obtient au contraire la diméthyline avec de très bons rendements en chauffant une dizaine d'heures au réfrigérant ascendant un mélange de 21 gr. d'épiméthyline, avec 40 gr. d'alcool méthylique pur et 7 gouttes d'acide sulfurique. On ajoute ensuite la quantité voulue de carbonate de baryum, filtre et distille dans le vide.

Voici les mesures faites sur le 1er échantillon de ce corps. A 23°, densité 1,0508, n_D 1,4608 ; d'où R. M. 37,59 ; théorie 37,32. *Analyse.* — C 57,82 ; H 8,47 ; théorie 58,33 et 8,33. Poids moléculaire par cryoscopie acétique 148, théorie 144.

Le dibromure $CH^2OH.CHOH.CBr{=}CBr.CH^2OCH^3$ a été obtenu en faisant agir le brome sur la monométhyline à 0°, en présence de chloroforme. On laisse évaporer à froid le solvant, reprend à l'éther, agite avec une solution de carbonate de potassium, et chasse l'éther. Le dibromure se dépose cristallisé ; on le fait recristalliser par évaporation d'une solution benzénique. Il fond alors à 51-52° et bout à 192° sous 11 mm. Par cryoscopie acétique on lui trouve un poids moléculaire 303, théorie 290. *Analyse.* — Brome 55,32 et 54,91, théorie, 55,17.

La déméthylation du corps précédent a été faite en attaquant à 100° par l'acide bromhydrique gazeux. On a bien ainsi obtenu du bromure de méthyle, mais ce qui est resté dans le ballon où l'on a opéré a distillé assez mal dans le vide de la trompe à eau ; le distillat, d'après les analyses, est un mélange de mono et dibromhydrines de la glycérine $CH^2OH.CHOH.CBr{=}CBr.CH^2OH$. On arriverait certainement à séparer ces bromures et à les utiliser pour préparer la glycérine non bromée, mais il faudrait opérer sur des quantités de matières plus importantes. Et il serait délicat d'extraire cette glycérine acétylénique du milieu où on l'obtiendrait, car, en présence de sels surtout, on l'aurait incristallisable et indistillable.

N° 65. — Sur la préparation, par la bactérie du sorbose, d'un nouveau sucre réducteur à 7 atomes de carbone; par MM. Gabriel BERTRAND et Georges NITZBERG.

(27.4.1928.)

Comme l'ont déjà montré de nombreuses recherches, la bactérie du sorbose est un réactif remarquable pour étudier les substances du groupe des sucres et l'on peut prévoir qu'elle rendra encore bien des services dans cette direction. Nous avons pensé à la faire agir sur une heptite artificielle, préparée d'abord par Em. Fischer à partir du glucose, l'α-glucoheptite (1), dont la constitution :

$$\begin{array}{ccccccc} & H & H & OH & H & H & \\ & | & | & | & | & | & \\ CH^2OH & C— & C— & C & C — & C & CH^2OH \\ & | & | & | & | & | & \\ & OH & OH & H & OH & OH & \end{array}$$

permettait d'espérer une transformation en composé cétonique, et nous avons obtenu un nouveau sucre réducteur cristallisé, à 7 atomes de carbone, que nous avons appelé : α-glucoheptulose.

Pour arriver à ce résultat, il faut commencer par préparer une quantité importante d'α-glucoheptite : utilisant la réaction de Schützenberger-Kiliani, on fixe d'abord de l'acide cyanhydrique sur du glucose ordinaire; il se fait, comme l'a montré Em. Fischer, un mélange de deux nitriles stéréoisomères, α et β ; on les transforme par hydratation à l'aide de baryte en heptonates de baryum dont on prépare les lactones; par forte concentration et repos, l'isomère α cristallise seule; on recueille cette lactone, on la réduit par l'amalgame de sodium en α-heptose que l'on isole et qu'on réduit à son tour en α-heptite. En partant de quelques kilog. de glucose, nous avons ainsi préparé plus de 100 gr. d'α-glucoheptite cristallisée tout à fait pure, fondant à 129-130°, soluble à + 18° dans la proportion de 1gr,70 dans 100 cc. d'alcool à 80 0/0, et complètement dépourvue de pouvoir rotatoire (2).

La mise en culture a lieu exactement comme pour la transformation de la perséite en perséulose (3). On opère sur une solution à 3 0/0 d'heptite dans une décoction de bonne levure de bière à 5 gr. d'extrait par litre. La levure dont nous nous sommes servis provenait de la brasserie Moritz à Paris. On répartit le liquide, par portions de 250 à 300 cc., dans des matras d'un litre et demi à large col, on bouche avec de l'ouate et un double capuchon de papier à filtre, on stérilise 1/2 heure à + 110° et l'on ensemence largement avec une culture jeune et très active, provenant d'un

(1) *Lieb. Ann.*, 1892, t. 270, p. 64.

(2) Pour les détails voir, non seulement E. Fischer (*Loc. cit.*), mais aussi Philippe, *Ann. Chim. Phys.*, 1912 (8), t. 26, p. 289 et G. Nitzberg, *Thèse Fac. Sc.* Paris, 1928.

(3) Gab. Bertrand, *Bull. Soc. chim.*, 1909 (4), t. 5, p. 629.

pied de cuve préparé à partir d'une colonie développée sur jus de sorbes étendu de son volume d'eau.

En 4 à 5 jours, à la température de + 27-28°, la bactérie recouvre la surface du liquide d'une zooglée gélatineuse, d'abord presque transparente, marquée dans la suite de traînées blanchâtres, irrégulières, dues à une plus forte concentration des bâtonnets microbiens. Le pouvoir réducteur, déjà net après une huitaine de jours, augmente peu à peu pendant 6 semaines à 2 mois; comme dans le cas de la perséite et de la volémite, l'oxydation varie de vitesse el d'intensité d'un matras à uu autre, surtout, semble-t-il, lorsque l'ensemencement a été peu abondant. Il faut faire attention de ne pas noyer les zooglées en agitant les matras ou en prélevant du liquide pour l'analyse, parce qu'elles ne se reforment pas toujours et qu'alors l'oxydation est pour ainsi dire arrêtée. Les heptites ne sont évidemment pas des substances nutritives aussi favorables que le glycérol et la sorbite.

Lorsque le pouvoir réducteur du liquide, mesuré de 15 en 15 jours, n'augmente plus d'une manière appréciable, c'est-à-dire, après 6 semaines à 2 mois, la culture est terminée : il y a, selon les matras, de 60 à 90 0/0 d'α-heptulose formé, la différence étant due à de l'heptite non oxydée. On verse le contenu des matras sur un entonnoir en porcelaine à plaque perforée; on presse les zooglées à la main, après égouttage; on les lave avec un peu d'eau, et l'on ramène les liquides réunis, par distillation dans le vide, au volume de 150 à 200 cc. par litre primitif de culture. On ajoute peu à peu, en agitant, deux litres d'alcool bouillant à 95 centièmes et on laisse déposer. Après 12 à 24 heures, on décante la solution hydroalcoolique que l'on met de côté (4); le précipité brun, adhérent aux parois du ballon, est dissous dans 150 cc. d'eau chaude, traité, comme ci-dessus, par un litre et demi d'alcool bouillant. Si ce double traitement ne suffit pas à extraire la totalité du sucre réducteur, on en fait un troisième et l'ensemble des solutions est amené, par distillation dans le vide, à environ 300 à 350 cc. On défèque au sous-acétate de plomb et à l'hydrogène sulfuré, en séparant et lavant chaque fois les précipités avec soin à la centrifugeuse pour ne rien perdre. La solution incolore est alors concentrée dans le vide, d'abord par distillation au B.-M., puis à + 40° sur l'acide sulfurique : l'heptulose cristallise en masse. On l'essore à la trompe, on le lave plusieurs fois avec de l'alcool, d'abord à 60, puis à 80 et enfin à 90°, et on le sèche dans une étuve à + 40°, soit à l'air libre, soit sur l'acide sulfurique; il perd alors peu à peu l'odeur de levure qu'il avait prise au milieu de culture.

Les eaux-mères sirupeuses, étendues d'un peu d'eau, déféquées à nouveau et reconcentrées, fournissent une seconde cristallisation qui porte le rendement total à la moitié et même aux deux tiers du

(4) D'ordinaire cette solution hydroalcoolique, sursaturée, laisse déposer des cristaux d'α-glucoheptulose pendant que l'on procède à la suite de l'extraction. On peut les redissoudre en chauffant ou les séparer et les purifier à part, en les recristallisant dans l'alcool chaud à 80 centièmes.

poids de l'heptite mise en œuvre. Quant aux dernières eaux-mères, elles ne donnent plus qu'un mélange d'heptulose et d'heptite, assez difficile à séparer par des extractions successives à l'aide de l'alcool.

Pour purifier l'α-glucoheptulose, on le dissout dans l'eau tiède, on décolore avec un peu de charbon de sucre, on concentre après filtration à consistance de sirop clair et on ajoute environ deux volumes d'alcool à 96° bouillant. Les cristaux, qui prennent rapidement naissance, sont essorés le lendemain, lavés à l'alcool et séchés.

L'α-glucoheptulose cristallise avec une grande facilité, un peu à la manière du sorbose, en cristaux prismatiques durs et transparents, tantôt isolés, tantôt réunis en sphéro-cristaux.

Sa saveur est nettement sucrée.

Il se dissout dans un peu plus de son poids d'eau à la température ordinaire, beaucoup moins dans l'alcool. En opérant à + 21°, on a trouvé, après 24 h. d'agitation mécanique avec un excès de sucre en poudre, les solubilités suivantes :

Dans l'alcool à 60°	12,07
— 70	8,25
— 80	3,35
— 90	0,97
— 95	0,37

D'après l'analyse élémentaire, l'α-glucoheptulose est anhydre et répond à la formule brute $C^7H^{14}O^7$. Deux combustions ont donné :

1° Sur 0gr,2202 de matière.	CO^2 = 0gr,3256	d'où	C = 40.3 0/0
	H^2O = 0gr,1390		H = 7.00
et 2° Sur 0gr,1939 de matière.	CO^2 = 0gr,2817		C = 39.62
	H^2O = 0gr,1150		H = 6.59
Les chiffres théoriques étant			C = 40.00
			H = 6.66

La formule $C^7H^{14}O^7$ a d'ailleurs été confirmée par la cryoscopie : une solution de 2gr,500 d'α-glucoheptulose dans 48gr,25 d'eau a donné :

$$\text{P.M.} = \frac{1890 \times 2{,}500}{0°503 \times 48{,}25} = 194{,}7 \text{ au lieu de } 210$$

Les cristaux du nouveau sucre foudent nettement à + 173°,5-174°, ce point ayant été déterminé sur des préparations purifiées à plusieurs reprises, jusqu'à constance de la température de fusion.

L'α-glucoheptulose est lévogyre. En solution aqueuse à la température de + 22° et sous une épaisseur de 50 cm., on a trouvé :

A la concentration de 10 0/0..	α = − 33°32′	d'où $(\alpha)_D$ =	− 67°8′
— 5 0/0..	α = − 16°50′	—	− 67°20′

Le pouvoir rotatoire spécifique est donc sensiblement le même pour des concentrations assez différentes. En outre, il est invariable avec le temps, l'α-glucoheptulose ne présente pas le phénomène de mutarotation.

Le pouvoir réducteur du nouveau sucre est d'environ 88 0/0 de celui du glucose. En opérant suivant la technique de l'un de nous (5), on a trouvé :

α-Glucoheptulose (en mgr.)	Cuivre réduit (en mgr.)	Glucose correspondant (en mgr.)
20	35,4	17,6
40	68,7	35,3
60	101,6	53,5
80	130,4	70,4

Chauffé avec l'acétate de phénylhydrazine, l'α-glucoheptulose donne une osazone cristallisée en petites aiguilles jaune d'or, identique à celle fournie par l'α-glucoheptose. Purifiée par une recristallisation dans un mélange bouillant d'eau et d'alcool à parties égales, cette osazone fondait au bloc Maquenne vers +209-210° et donnait à l'analyse élémentaire des chiffres concordant bien avec la formule $C^{19}H^{24}N^4O^5$:

	Trouvé		Calculé
1° Sur 0gr,1033	CO^2 = 0gr,2223	d'où C = 58.69 0/0	58.76
	H^2O = 0gr,0585	H = 6.29	6.18
3° Sur 0gr,1935	....	N = 14.48	14.43

L'α-glucoheptulose fournit diverses réactions colorées quand on le chauffe doucement en solution acide avec les phénols.

Si on opère dans l'acide chlorhydrique concentré, on a, avec l'orcine, d'abord une solution violet-rose, puis finalement un précipité bleu, le liquide surnageant étant orangé; avec la phloroglucine, la solution devient jaune, puis il se dépose un précipité jaune brun.

Dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau et avec la résorcine (réaction de Séliwanoff), la solution se colore en rose, puis en rouge brun et il se forme rapidement un précipité brun foncé.

Ces réactions (6) sont très voisines de celles données par le perséulose.

Ajoutons, en terminant, que l'α-glucoheptulose ne subit pas la fermentation alcoolique. Dans deux essais sur 40 mgr., dont le second en présence d'un poids égal de glucose, il restait dans le moût, après 48 h. de contact avec de la levure de bière, un pouvoir réducteur correspondant à 39 et à 38mgr,5 de sucre.

De l'ensemble des faits et des observations rapporté ci-dessus,

(5) Par la méth. de Gab. Bertrand, *Bull. Soc. chim.*, 1906 (3), t. **25**, p. 1285.

(6) Et quelques autres que l'on trouvera décrites dans la thèse citée plus haut.

il résulte que l'α-glucoheptite peut être transformée par oxydation sous l'influence de la bactérie du sorbose en un nouveau sucre réducteur de formule brute $C^7H^{14}O^7$, présentant avec l'α-glucoheptose une étroite parenté. Il est probable, d'après les recherches antérieures sur l'action biochimique de la bactérie du sorbose (7) que ce nouveau sucre est de nature cétonique et qu'il possède l'une des formules développées suivantes (8) :

```
          H    H   OH   H
CH²OH—C    C    C    C   CO   CH²OH
          OH   OH   H   OH

               H   OH   H    H
CH²OH   CO   C    C    C    C   CH²OH
               OH   H   OH   OH
```

Nous ferons connaître prochainement les expériences que nous avons faites pour en acquérir la preuve.

N° 66. — Isomérie cis-trans et empêchement stérique (VII). Étude des α-isopropylcyclopentanols; par MM. G. VAVON et A. APCHIÉ (1).

(31.3.1928.)

L'étude des cyclohexanols o-substitués ayant montré qu'il existait une grande différence de vitesse de réaction entre les isomères cis et trans, nous nous sommes proposés de rechercher s'il en était de même dans le cas des cyclopentanols α substitués.

Le présent mémoire contient l'étude, faite à ce point de vue, des α isopropylcyclopentanols cis et trans et de leurs éthers.

Ces alcools ont été préparés par hydrogénation de l'α-isopropylcyclopentanone : le cis, par le noir de platine, le trans par l'alcool et le sodium.

Nous donnerons successivement :

A) La préparation de l'α-isopropylcyclopentanone.

B) La préparation de l'α-isopropylcyclopentanol trans et de ses éthers.

C) La préparation de l'α-isopropylcyclopentanol cis et de ses éthers.

D) Les vitesses comparées dans l'éthérification des alcools et la saponification de leurs éthers.

(7) Gab. Bertrand, *Ann. Chim. Phys.*, 1904 (8), t. 3, p. 181.

(8) Les formes oxydiques naturellement mises à part.

(1) Pour plus de détails voir la thèse d'Université de M. Apchié Nancy, 1927.

A) α-*Isopropylcyclopentanone*.

L'α-isopropylcyclopentanone a été préparée par différents chimistes : Kötz et Schüler (2), puis Bouveault et Locquin (3) font agir les alcalis sur l'α-isopropylcyclopentanone-carbonate d'éthyle ; Blanc (4) chauffe l'acide α-isopropyladipique avec l'anhydride acétique; Wallach (5), hydrogène l'α-isopropylidène-cyclopentanone, obtenue elle-même par condensation de la cyclopentanone avec l'acétone ordinaire en présence d'éthylate de sodium.

La préparation par l'isopropylcyclopentanone-carbonate d'éthyle est, au dire des auteurs eux-mêmes, assez laborieuse.

Après avoir fait quelques essais de préparation par ce procédé, en remplaçant, dans un but d'économie, l'iodure d'isopropyle par le bromure et n'avoir obtenu que de médiocres rendements, nous nous sommes adressés au procédé de Wallach.

Là encore, les données étaient peu encourageantes ; à partir de 100 gr. de cyclopentanone, Wallach obtenait au maximum 13gr,5 d'isopropylidène-cyclopentanone, soit un rendement inférieur à 10 0/0.

Toutefois nous avons pu, en modifiant les conditions expérimentales augmenter notablement ce rendement et le porter à près de 40 0/0.

C'est à ce procédé que nous nous sommes arrêtés pour préparer l'isopropylcyclopentanone qui a servi au présent travail.

Préparation de la cyclopentanone. — On peut préparer la cyclopentanone en partant de l'acide adipique, corps facile à obtenir par oxydation du cyclohexanol à l'acide nitrique selon le mode opératoire de Bouveault et Locquin (6). Différents procédés ont été donnés pour réaliser cette préparation : Blanc (7) chauffe cet acide avec l'anhydride acétique; Sabatier et Mailhe (8), envoient les vapeurs d'acide adipique sur l'oxyde manganeux maintenu à 350°; Harries et Wagner (9) chauffent cet acide avec de la baryte. Les rendements en cyclopentanone sont respectivement de 50, 80, 82 0/0 du rendement théorique.

Nous nous sommes adressés au procédé de Harries et Wagner. Après avoir remarqué que la proportion de baryte introduite (proportion qui n'est pas indiquée par les auteurs), jouait un rôle important dans le rendement (10), et que la baryte résiduelle d'une

(2) Kötz et Schüler, *Annalen*, 1906, t. **350**, p. 227.
(3) Bouveault et Locquin, *C. R.*, 1908, t. **146**, p. 138 et *Bull.*, 1908 (4), t. **3**, p. 443.
(4) Blanc, *Bull.*, 1908 (4), t. **3**, p. 782.
(5) Wallach, *Annalen.*, 1912, t. **394**, p. 370.
(6) Bouveault et Locquin, *Bull.*, 1908 (4), t. **3**, p. 438.
(7) Blanc, *Bull.*, 1908 (4), t. **3**, p. 778.
(8) Sabatier et Mailhe, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 987.
(9) Harries et Wagner, *Annalen.*, 1915, t. **410**, p. 36.
(10) L'étude du rendement en fonction de la quantité de baryte a été faite par M. R. Mateju dans le laboratoire de l'un de nous et a constitué un chapitre du travail présenté à la Faculté des Sciences de

opération pouvait, sans inconvénient, être employée à l'opération suivante, nous nous sommes arrêtés à la technique suivante, qui permet une préparation continue.

Dans une cornue tubulée de 1/2 litre on introduit 300 gr. d'acide adipique et 35 gr. de baryte anhydre. On chauffe à une température suffisante (environ 300°) pour avoir une distillation nette et on maintient le niveau du liquide à peu près constant par des additions successives d'acide adipique. En fin d'opération on distille à sec.

La cyclopentanone brute est agitée avec des doses croissantes de soude diluée, jusqu'à réaction alcaline, extraite à l'éther et séchée sur le chlorure de calcium. Cette purification doit être menée rapidement, de manière à diminuer l'importance des produits de condensation de la cyclopentanone sur elle-même.

Nous avons ainsi traité 2100 gr. d'acide adipique avec 35 gr. de baryte; la durée de l'expérience a été de 16 heures et sa marche était aussi régulière à la fin qu'au début. Nous avons récupéré 110 gr. d'acide adipique et recueilli 1000 gr. de cyclopentanone distillant à 129° soit un rendement de 87 0/0. On a donc là un procédé commode et rapide pour préparer la cyclopentanone.

Isopropylidène-cyclopentanone. — La condensation de la cyclopentanone et de l'acétone par l'éthylate de sodium n'ayant donné à Wallach que de médiocres résultats, nous avons fait quelques essais préliminaires en vue de rechercher des conditions plus favorables. Ces essais nous ont amené aux conclusions suivantes : il convient 1°) d'employer comme agent de condensation la soude ou le méthylate dilués plutôt que l'éthylate; 2°) d'opérer à basse température; 3°) de mettre un gros excès d'acétone ordinaire.

Nous nous sommes finalement arrêtés à la technique suivante : On mélange 50 gr. de cyclopentanone à 400 gr. d'acétone et l'on refroidit vers — 10°. On ajoute 700 gr. de méthylate de sodium dilué (contenant 18 gr. de Na) et refroidi, on maintient dans la glace. On fait par la suite deux additions de cyclopentanone, de 50 gr. chacune, au bout de 21 et 48 heures, puis on abandonne pendant 4 jours à la température du laboratoire. La réaction terminée, on chasse environ la moitié du solvant sous vide partiel, ce qui a pour effet d'alléger les opérations ultérieures. On ajoute de l'eau jusqu'à formation de 2 couches. On extrait à l'éther et lave la solution éthérée à l'eau pour éliminer toute trace de soude. On chasse l'éther et on entraîne à la vapeur d'eau. Après avoir extrait à l'éther, on rectifie sous vide.

Nancy par M. MATRJU pour obtenir le diplôme d'Etudes supérieures (Juillet 1926). Voici un extrait des résultats obtenus dans différentes opérations faites sur 100 gr. d'acide adipique :

Baryte anhydre	Durée de la réaction	Rendements
50 grammes	6 heures	24 0/0
25 —	7 —	62
18 —	8 —	66 et 72 0/0
10 —	15 —	75 0/0

On obtient ainsi 87 gr. d'isopropylidène-cyclopentanone passant à 78-79° sous 10 mm. (à partir de 150 gr. de cyclopentanone) soit un rendement de 39 0/0.

Cette cétone nous a donné une oxime fondant à 83° au lieu de 77°, point de fusion donné par Wallach.

Autres produits de la condensation. — Sans avoir fait une étude approfondie des autres corps formés dans la réaction, nous avons pu mettre en évidence la cyclopentylidène-cyclopentanone, la diisopropylidène-cyclopentanone et l'isopropylidène-cyclopentylidène-cyclopentanone.

A partir de 2 kgs de cyclopentanone mise en œuvre, nous avons isolé 400 gr. d'*α-cyclopentylidène-cyclopentanone*, distillant à 115-118° sous 10 mm., que nous avons caractérisée par son oxime fondant à 122°, point de fusion indiqué par Godchot et Taboury (11).

La fraction 130-140° sous 11 mm. s'est solidifiée. Après deux cristallisations dans l'alcool, le produit fondait à 41°. La composition est celle de la *diisopropylidène-cyclopentanone*.

Analyse. — Subst., 0^{gr},1462; CO^2, 0,4333; H^2O, 0,1321. — Trouvé : C 0/0, 80,82; H 0/0, 10,03 — Calculé pour $C^{11}H^{16}O$: C 0/0, 80,48; H 0/0, 9,75.

La fraction 167-175° sous 11 mm. s'est également solidifiée et après plusieurs cristallisations dans l'alcool a donné une substance fondant à 37° dont l'analyse correspond à celle de l'*isopropylidène-cyclopentylidène-cyclopentanone.*

Analyse. — Subst., 0^{gr},1385,; CO^2, 0,4158; H^2O, 0,1210. — Trouvé : C 0/0, 81,87; H 0/0, 9,70. — Calculé pour $C^{13}H^{18}O$: C 0/0, 82,11 ; H 0/0, 9,47.

Ces deux dernières cétones s'altèrent, même à l'abri de la lumière, et le produit primitivement bien cristallisé suinte peu à peu. Des mesures faites sur la vitesse d'oximation ont d'ailleurs montré que ces cétones évoluent rapidement en solution alcoolique. C'est un point que nous nous proposons d'étudier ultérieurement.

α-Isopropylcyclopentanone. — Par hydrogénation au noir de platine de l'isopropylidène-cyclopentanone diluée dans son poids d'alcool, on fixe rapidement une molécule d'hydrogène sur la double liaison, après quoi l'absorption s'arrête pratiquement. En opérant sur une molécule de cétone et 5 gr. de platine, le litre d'hydrogène était fixé en 2 ou 3 minutes.

L'α-isopropylcyclopentanone ainsi obtenue distille à 174° (n. c.) sous la pression ordinaire et à 67° sous 15 mm.

Sa semicarbazone fond à 202° (cor.) au bain de mercure, point de fusion très voisin de celui donné par Bouveault et Locquin (200-201°) mais assez différent de celui de Kötz et Schüler (183-184°).

Ces derniers auteurs ont sans doute déterminé leur point de fusion au bain à acide sulfurique : dans ces conditions nous avons constaté en effet ici, comme dans le cas d'autres semicarbazones cycliques, qu'il y a une décomposition partielle et un point de fusion plus ou moins élevé (variant de 184° à 197°) suivant qu'on

(11) GODCHOT et TABOURY, *C. R.*, 1919, t. 169, p. 63.

chauffe plus ou moins vite. Nous avons vérifié par le point de fusion du mélange, l'identité de cette semicarbazone avec celle que nous avons obtenue à partir de la cétone préparée par l'isopropylcyclopentanone-carbonate d'éthyle.

L'oxime de l'α-isopropylcyclopentanone distille à 121° sous 19 mm. et fond à 43°.

Dosage d'azote de l'oxime. — Subst., 0gr,2813; azote, 24cc,8. P. 743, T 23°. Trouvé : N 0/0, 9,65. — Calculé pour $C^8H^{15}ON$: 9,92.

B. — *α-Isopropylcyclopentanone trans et dérivés.*

L'hydrogénation de l'α-isopropylcyclopentanone par le sodium et l'alcool absolu à l'ébullition (10 parties de cétone, 50 alcool, 7 de sodium) donne, avec un rendement de 85 0/0 un alcool distillant à 85° sous 18 mm.

Phtalate acide trans. — Pour purifier cet alcool, nous avons fait son phtalate acide par action de l'anhydride phtalique sur le dérivé sodé. Après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole et l'éther acétique aqueux, ce corps fond à 69°, point de fusion qui ne varie plus par de nouvelles cristallisations.

70 gr. d'alcool ont donné 130 gr. de phtalate brut et 110 gr. de phtalate fondant à 69°.

Nous considérons ce phtalate comme l'isomère trans, par suite de ses propriétés, ainsi que de celles de l'alcool et du succinate acide correspondants (12), propriétés qui seront indiquées plus loin.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,276; soude, $n/20$, 19cc,85. Trouvé : P. M. : 278 — Calculé : 276.

α-Isopropylcyclopentanol trans. — La saponification de ce phtalate conduit à l'alcool trans liquide distillant à 93-94° sous 27 mm.

$$n_D^{11} = 1.4583$$
$$d_4^{11} = 0.910$$

Analyse. — Subst., 0gr,1180; CO^2, 0,3274; H^2O, 0,134. — Trouvé : C 0/0, 75,28; H 0/0, 12,55. — Calculé pour $C^8H^{16}O$: C 0/0, 75; H 0/0, 12,50.

Succinate acide trans. — Nous l'avons préparé par action de l'anhydride succinique sur le dérivé sodé de l'alcool provenant du phtalate. C'est un corps liquide visqueux à la température ordinaire.

$$n_D^{11} = 1.463$$
$$d_4^{11} = 1.073$$

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,200; soude, N/20, 17cc,45. — Trouvé : P. M. 229. — Calculé pour $C^{12}H^{20}O^4$: 228.

Phényluréthane trans. — Nous l'avons obtenu en chauffant des quantités équimoléculaires d'alcool et d'isocyanate de phényle à

(12) Cf. VAVON, *Bull.*, 1926, t. 39, p. 666.

70° pendant une heure. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, elle fond à 63°. Elle est très soluble dans l'alcool à froid ainsi que dans l'éther de pétrole à chaud.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,3815; vol. d'azote, 19cc,8. T 11°, P. 737. — — Trouvé : N 0/0, 5,97. — Calculé pour $C^{15}H^{21}O^{2}N$: 5,67.

C) *α-Isopropylcyclopentanol cis et dérivés.*

L'hydrogénation de l'α-isopropylcyclopentanone dans l'acide acétique par le noir de platine est assez lente.

Avec l'échantillon de 5 gr. de platine, qui nous avait servi à préparer l'isopropylcyclopentanone, nous hydrogénions 40 gr. de cétone par jour.

L'alcool obtenu ($Eb_{18} = 85°$), avec un rendement de 85 0/0 est un mélange des deux isomères d'où l'on peut retirer l'alcool cis.

Pour ceci, on fait le phtalate acide du mélange et on le soumet à une série de cristallisations fractionnées dans l'éther de pétrole, puis l'acide acétique aqueux. Le point de fusion s'établit constant à 103°, point de fusion qui cependant a pu être porté à 105° par une saponification partielle suivie de nouvelles cristallisations.

10 gr. d'alcool ont donné 10 gr. de phtalate fondant à 103° Par saponification partielle du phtalate contenu dans les eaux-mères et cristallisations répétées de l'éther résiduel, nous avons recueilli à nouveau 11 gr. de produit fondant à 103°.

Pour obtenir un alcool plus riche en isomère cis, nous avons selon les indications de Skita (13), hydrogéné la cétone dans l'acide acétique contenant 10 0/0 d'acide chlorhydrique aqueux.

Le phtalate, obtenu à partir de 40 gr. d'alcool ainsi préparé (*a*), a fourni 18 gr. (au lieu de 10 gr.) du produit fondant à 103°.

La présence d'acide chlorhydrique semble donc bien augmenter ici la proportion d'alcool cis (14).

Si l'on compare les résultats précédents à ceux qui ont été obtenus pour les *o*-isopropylcyclohexanols (15), on constate que l'hydrogénation catalytique de l'α-isopropylcyclopentanone semble donner un mélange moins riche en alcool cis que celle de l'*o*-isopropylcyclohexanone. *Les choses se passent comme si l'influence stérique du radical isopropyle était moindre pour le cycle en C^5 que pour le cycle en C^6.*

Phtalate acide cis. — C'est un solide fondant à 105° moins soluble dans les solvants organiques que le phtalate trans.

(13) Skita, *Annalen.*, 1923, t. **431**, p. 1.

(*a*) Dans cette hydrogénation une partie importante du cyclopentanol formé est éthérifiée en acétate, par suite de la présence de HCl qui joue le rôle de catalyseur; il convient de saponifier le produit brut avant d'en faire le phtalate.

(14) Vavon et Callier, *Bull.*, 1927, t. **41**, p. 677.

(15) Vavon et Callier, *Bull.*, 1927, t. **41**, p. 357.

Voici quelques solubilités à 13° :

	Cis	Trans
100 gr. d'alcool dissolvent	166 gr.	202
100 gr. d'éther —	96 gr.	174
100 gr de benzène —	25 gr.	119

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,25; soude N/20, 18 cc. Trouvé : P. M. 277. — Calculé : 276.

α-Isopropylcyclopentanol cis. — Par saponification du phtalate acide on obtient l'alcool cis- distillant à 84-85° sous 20 mm. :

$$n_D^{11} = 1.4578$$
$$d_4^{11} = 0.9145$$

Analyse. — Subst., 0gr,1305; CO^2, 0,3609; H^2O, 0,1480. — Trouvé : C 0/0, 75,42; H 0/0, 12,60. — Calculé pour $C^8H^{16}O$: C 0/0, 75; H 0/0, 12,50.

En chauffant le dérivé sodé de l'alcool cis pendant 6 heures à 180-190°, en atmosphère d'azote, on le transforme en un mélange riche en dérivé trans. En effet, l'alcool ainsi obtenu donne une phényluréthane qui, brute, fond à 58-60 et qui, par cristallisation, est amenée à fondre à 63°, point de fusion de la phényluréthane trans.

On retrouve là la transposition de l'alcool cis en alcool trans déjà signalée par l'un de nous pour différents cyclohexanols.

Phényluréthane cis. — Nous l'avons préparée comme son isomère trans. Après cristallisation dans l'éther de pétrole elle fond à 103°.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,3800; vol. d'azote, 19cc,5. T 12°, P. 746. — Trouvé : N 0/0, 5,93. — Calculé pour $C^{15}H^{21}O^2N$: 5,67.

Succinate acide cis. — Nous l'avons préparé en chauffant dans le toluène l'anhydride succinique avec l'alcool brut obtenu par hydrogénation de la cétone en milieu acétique chlorhydrique.

Le produit ainsi formé est purifié par une série de cristallisations dans l'éther de pétrole et l'acide acétique aqueux. Son point de fusion se fixe à 48-49°.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,200; soude N/20, 17cc,4. — P. M. trouvé : 230. — Calculé : 228.

D. — *Vitesse d'éthérification des isopropylcyclopentanol cis et trans.*

Nous avons comparé les vitesses de l'éthérification de ces deux alcools par l'acide acétique, en employant deux molécules d'acide pour une d'alcool. Nous avons fait des mesures à 100° sans catalyseur, et à 39° et 0° avec de l'acide acétique contenant 2 0/0 de son poids d'acide sulfurique. Les expériences conduites comme pour les isopropylcyclohexanols (*loc. cit.*) ont donné les résultats consignés dans les tableaux suivants :

Ethérification à 100° sans catalyseur.

Temps en heures	Alcool trans			Alcool cis		
	Poids du mélange	Volume de soude $n/10$	0/0 (*a*) éthérifié	Poids du mélange	Volume de soude $n/10$	0/0 éthérifié
0	0.5626	43.7	0	0.4211	33.9	0
2	0.3043	22.7	8	»	»	»
6	0.5332	36.8	22	0.5184	38	18
22	0.4520	26.7	46	0.3550	23	39
30	»	»	»	0.3858	24	45

(*a*) Dans cette colonne, figure le 0/0 éthérifié depuis le temps 0, rapporté à la totalité de l'alcool introduit dans le mélange.

à 39° avec catalyseur.

Temps en heures	Alcool trans			Alcool cis		
	Poids du mélange	Volume de soude $n/10$	0/0 éthérifié	Poids du mélange	Volume de soude $n/10$	0/0 éthérifié
0	0.4308	34	0	0.334	26.6	0
1	0.5070	36.9	15	0.4386	34.1	5
2	0.3936	27.1	25	»	»	»
3	0.2700	17.8	32	0.2856	21.1	15
5	0.3146	19.3	44	0.3364	24	21
9	0.2766	16.3	50	0.2402	16	33

A 0° avec catalyseur.

Temps en heures	Alcool trans			Alcool cis		
	Poids du mélange	Volume de soude $n/10$	0/0 éthérifié	Poids du mélange	Volume de soude $n/10$	0/0 éthérifié
0	0.2850	22.7	0	0.4112	33.1	0
48	0.3578	25.4	22	0.434	33.4	8
72	0.3080	21	29	»	»	»
97	0.6520	42.5	36	0.3362	25.1	14
141	0.3870	24	44	0.4344	31.5	20

La différence de vitesse dans l'éthérification des deux isomères, à peine sensible quand on chauffe directement l'alcool et l'acide acétique, devient plus marquée quand on opère en présence d'acide sulfurique comme catalyseur.

L'alcool cis s'éthérifie alors environ trois fois plus lentement que l'alcool trans.

Vitesse de saponification des phtalates acides. — Les comparaisons ont été faites suivant le mode opératoire décrit à propos des isopropylcyclohexanols. Voici à titre d'exemple les résultats obtenus dans l'alcool aqueux à 75 0/0 à la température de 39° et à la concentration $n/10$ (les prélèvements étant de 5 cc.).

Temps en heures	Phtalate trans		Temps en heures	Phtalate cis	
	SO^4H^2 $n/20$	K		SO^4H^2 $n/20$	K
0	9.35	»	0	8.95	»
5.5	8	0.33	48	7.1	(0.061)
9.5	7.2	0.34	79	5,85	0.075
24	5.4	0.33	120	5.2	0.067
33	4.75	0.32	169	4.3	0.071
72	2.9	0.33	249	3.35	0.075
	Moyenne : K = 0.33			Moyenne : K = 0.072	

Rapport des constantes : R = 4.5.

Voici les résultats d'autres séries de mesures :

Dans l'eau à 39° à la concentration $n/10$.........	K_{trans} = 0.67	K_{cis} = 0.052	R = 13
Dans l'eau à 0° à la concentration $n/5$.........	K_{trans} = 0.023	K_{cis} = 0.0016	R = 16
Dans l'eau à 68° à la concentration $n/10$.........	K_{trans} = 4.2	K_{cis} = 0.47	R = 9
Dans l'alcool à 75 0/0 à 68° à la concentration $n/10$.	K_{trans} = 4.2	K_{cis} = 0.84	R = 5

Saponification des succinates acides. — Résultats obtenus dans l'eau à 39° en solution $n/20$.

Temps en heures	Succinate trans		Temps en heures	Succinate cis	
	SO^4H^2 n/20	K		SO^4H^2 n/20	K
0	6.9	»	0	9.1	»
0.5	4.75	26	5	6.6	1.67
1	3.7	25	9	5.5	1.60
1.5	3.1	24	24	3.25	1.65
3	1.9	25	32	2.75	1.58
5	1.3	24	»	»	»
	Moyenne : K = 25			Moyenne : K = 1.63	

Rapport des constantes : R = 15.

Voici les résultats d'autres séries de mesures :

Dans l'alcool à 75 0/0 à 39° à la concentration *n*/20..	K_{trans} = 5.5	K_{cis} = 0.57	R = 10
Dans l'eau à 0° à la concentration *n*/10.........	K_{trans} = 2.35	K_{cis} = 0.12	R = 19
Dans l'alcool à 75 0/0 à 0° à la concentration *n*/10..	K_{trans} = 0.35	K_{cis} = 0.019	R = 18

Dans ces expériences, le phtalate trans se saponifie donc 4.5 à 16 fois plus vite que le cis; le succinate trans de 10 à 19 fois plus vite que le succinate cis. La différence entre les deux isomères est plus marquée à basse température qu'à température élevée, et plus grande dans l'eau que dans l'alcool aqueux.

Si l'on rapproche les constantes de vitesse trouvées ici de celles des éthers correspondants des *o*-isopropylcyclohexanols, on voit que ces dernières sont plus petites, mais que le rapport $\frac{K_{trans}}{K_{cis}}$ est plus grand, comme le montrent les résultats suivants, obtenus en solution aqueuse à 39° pour les succinates et à 68-69° pour les phtalates :

Succinates..	Isopropylcyclopentanols	K_{trans} = 25, K_{cis} = 1.63	R = 15
	Isopropycyclohexanols	K_{trans} = 6, K_{cis} = 0.15	R = 40
Phtalates...	Isopropylcyclopentanols (68°)	K_{trans} = 4.2, K_{cis} = 0.47	R = 9
	Isopropylcyclohexanols (69°)	K_{trans} = 1.35, K_{cis} = 0.039	R = 34

L'empêchement stérique apporté par le radical isopropyle est

donc un peu moins marqué pour les cyclopentanols que pour les cyclohexanols.

En résumé. — 1° La condensation de l'acétone ordinaire et de la cyclopentanone en présence de méthylate de sodium conduit à l'isopropylidène-cyclopentanone avec des rendements de 39 0/0.

2° L'hydrogénation, au noir de platine, de l'isopropylidène-cyclopentanone en solution alcoolique donne la cétone saturée correspondante.

3° L'hydrogénation, au noir de platine de l'isopropylcyclopentanone en solution acéto-chlorhydrique donne un mélange d'isopropylcyclopentanols où domine l'alcool cis.

4° L'hydrogénation de cette même cétone par le sodium et l'alcool donne un mélange riche en isomère trans.

5° Le dérivé sodé de l'alcool cis chauffé à 180° s'isomérise en dérivé trans.

6° L'alcool cis s'éthérifie plus lentement que l'alcool trans, surtout quand on opère à basse température en présence d'un catalyseur.

7° Les phtalates et succinates acides cis se saponifient plus lentement que leurs isomères trans (le rapport des vitesses variant, suivant les conditions, de 4.5 à 16 pour les phtalates, de 10 à 19 pour les succinates.

8° Les éthers des α-isopropylcyclopentanols ont des constantes de vitesse plus grandes et des rapports $\frac{K_{trans}}{K_{cis}}$ plus petits que les éthers correspondants des *o*-isopropylcyclohexanols.

(Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 67. — Une nouvelle réaction d'identification de l'urotropine et de l'aldéhyde formique. Méthode rapide de différenciation analytique de ces deux substances dans un mélange; par Mircea V. IONESCU.

(28.4.1928.)

Des recherches antérieures (1) ont montré que les substances à méthylène actif β.β-dicarbonyliques, β-céto-éthyléniques et β-céto-imidiques, — en solution aqueuse ou dans un milieu dissolvant anhydre, — décomposent l'urotropine. Il se forme dans ces cas de l'ammoniaque et les méthylène-bis-dérivés correspondants (2); le

(1) Mircea V. Ionescu et V. Georgescu, *Bull. Soc. chim. France*, 1927, t. **41**, p. 692.

(2) Dans certaines conditions, à savoir dans un milieu dissolvant anhydre en solution concentrée à chaud, et en présence d'un excès d'urotropine, il se forme à côté de l'ammoniaque et du méthylène-bis-dérivé, d'autres produits de réaction, dus à des phénomènes secondaires d'oxydation, cyclisation, etc.

Mais en solution aqueuse, dans le cas où les composants sont solubles dans ce milieu, la décomposition n'est pas accompagnée des phénomènes secondaires mentionnés.

mécanisme de réaction de cette décomposition peut être représenté d'une manière simple, comme il suit :

$$(CH^2)^6N^4 + 12\,H^2C{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix} \longrightarrow 6\ \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}CH{-}CH^2{-}CH{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix} + 4\,NH^3$$

Ces décompositions peuvent avoir dans certains cas une valeur analytique pour l'identification de l'urotropine. Particulièrement caractéristique est le cas de l'action de la diméthyldihydrorésorcine sur l'urotropine. En effet, en traitant une solution aqueuse (neutre ou acide) d'urotropine avec une solution aqueuse diluée (5-10 0/00) de diméthyldihydrorésorcine et ensuite en chauffant à l'ébullition, il se sépare immédiatement, à l'état cristallin, insoluble, la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine (I), (caractérisée par son point de fusion 187°, son faciès cristallin, et l'ensemble des propriétés).

Cette réaction est particulièrement expéditive, nette et sensible; en effet, des traces d'urotropine peuvent être identifiées ainsi. La sensibilité de la réaction va jusqu'à 1/50.000; c'est-à-dire qu'avec une solution d'un gramme d'urotropine pour 50 litres d'eau, l'urotropine peut être identifiée immédiatement par cette méthode.

La même réaction, tout aussi expéditive et sensible, est donnée aussi par l'aldéhyde formique (3) ; il se forme dans le cas la même méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine (I), conformément à :

$$CH^2O + 2\,H^2C{<}\begin{matrix}CO{-}CH^2\\CO{-}CH^2\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} \longrightarrow$$

$$H^2O + \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH^2{-}CO\\CH^2{-}CO\end{matrix}{>}CH{-}CH^2{-}CH{<}\begin{matrix}CO{-}CH^2\\CO{-}CH^2\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

(I)

La diméthyldihydrorésorcine constitue, par conséquent, un excellent réactif pour l'identification de l'urotropine et de l'aldéhyde formique dans une solution aqueuse.

L'étude plus approfondie de cette réaction a permis même de trouver une méthode directe d'identification de l'urotropine en présence de l'aldéhyde formique, par conséquent une méthode directe et rapide de différenciation analytique entre ces 2 substances. Le principe de cette méthode est fondé sur la différence de vitesse de réaction *à froid* entre l'urotropine et l'aldéhyde formique sous l'action de la diméthylhydrorésorcine (4). Et comme, *à*

(3) Comme l'a montré pour la première fois Vorlander (*Ann.*, t. 309, p. 371) sans préciser sa valeur analytique.

(4) En effet, en traitant une solution aqueuse d'urotropine avec une solution aqueuse de diméthyldihydrorésorcine (5-10 0/00), *à froid*, la

froid, la durée de la réaction totale avec l'aldéhyde formique est, à la suite des recherches entreprises, sensiblement plus courtes, que le temps nécessaire pour que la réaction avec l'urotropine commence, on peut précisément identifier et différencier l'aldéhyde formique de l'urotropine, dans un mélange, de la manière suivante : à la solution formée d'un mélange d'urotropine et d'aldéhyde formique, on ajoute, en excès, une solution de la diméthyldihydrorésorcine. Après un court laps de temps il se sépare, à l'état insoluble, une masse cristalline de fines aiguilles incolores ; on laisse le produit de la réaction reposer pendant 15 minutes et on filtre ensuite. Sur le filtre reste la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine, formée aux dépens de l'aldéhyde formique. Dans la solution filtrée, débarrassée de l'aldéhyde formique, passe l'urotropine et l'excès de diméthyldihydrorésorcine ; en portant à l'ébullition cette solution, la réaction entre les composants est immédiatement déclenchée et terminée, de telle façon que la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine, formée aux dépens de l'urotropine, est rapidement déposée, et peut être séparée comme ci-dessus.

Il s'en suit donc que toutes les fois qu'on veut savoir si dans une solution aqueuse (neutre ou acide), on trouve de l'aldéhyde formique, de l'urotropine ou même le mélange de ces 2 substances, il faut opérer comme ci-dessous. On traite la solution limpide soumise à la recherche avec un excès d'une solution dilué de diméthyldihydrorésorcine et on laisse reposer pendant 15 minutes. La formation d'un précipité blanc cristallin indique la présence de l'aldéhyde formique. Dans ce cas on filtre et dans le filtrat on cherche l'urotropine, en portant la solution filtrée à l'ébullition. La formation d'un précipité blanc cristallin démontre la présence de l'urotropine.

Des recherches ultérieures auront comme but l'étude du comportement de l'urotropine et de l'aldéhyde formique avec d'autres substances à méthylène actif (spécialement avec l'acide barbitu-

réaction ne commence que très lentement et seulement après 40 minutes ; de plus, cette réaction n'est complète qu'après une longue durée de repos (plus de dix heures).

Par contre, *dans les mêmes conditions*, en traitant une solution aqueuse d'aldéhyde formique avec une solution de diméthyldihydrorésorcine, la réaction commence presque immédiatement (après 1-2 minutes) et après 10-12 minutes la réaction est complète. Qu'en effet dans ce laps de temps la réaction est terminée, on peut le prouver de la façon suivante : on traite une solution aqueuse d'aldéhyde formique avec une solution de diméthyldihydrorésorcine ; après environ 2 minutes commence à se déposer la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine. On filtre ; la solution limpide se trouble de nouveau par le fait de la formation d'une nouvelle quantité de méthylène-bis-diméthylhydrorésorcine, qui se dépose ; après une minute on filtre de nouveau. On répète cette filtration des portions déposées de la solution, de minute en minute, jusqu'à ce que le dépôt de méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine soit complet, c'est-à-dire jusqu'à ce que la solution limpide filtrée se conserve claire indéfiniment ; l'expérience montre que cette durée de dépôt complet correspond à un intervalle de 10-12 minutes.

rique), l'étude quantitative de la réaction ci-dessus, son application pour identifier l'urotropine et l'aldéhyde formique dans les liquides physiologiques (urine, bile, etc.), ainsi que l'étude comparative de cette méthode par rapport à d'autres déjà existentes (5).

(Laboratoire de Chimie Organique
de l'Université de Cluj, Roumanie.)

N° 68. — Remarques sur l'analyse des phosphates ; par A. SANFOURCHE et Fr. BLÉ.

(18.4.1928.)

On sait que le dosage de l'acide phosphorique dans les produits industriels et agricoles s'effectue par des méthodes conventionnelles qui ne sont pas rigoureuses, mais seulement tenues de fournir des résultats toujours comparables entre eux. Le dosage dans les solutions pures elles-mêmes, tel qu'il est communément pratiqué, n'est pas absolument exact, comme cela ressort des travaux de Neubauer et Gooch, résumés dans le Traité d'analyse quantitative de Treadwell (1), les causes de perturbation signalées par ces auteurs sont encore accrues en présence du citrate d'ammonium indispensable toutes les fois que l'on se trouve en présence de sels de calcium, de fer, d'aluminium, comme cela a lieu dans les phosphates naturels. On admet qu'il y a en quelque sorte compensation plus ou moins parfaite des erreurs, et comme on ne peut espérer que les méthodes actuellement en vigueur, officielles dans beaucoup de pays et entrées dans la pratique d'un grand nombre de laboratoires, soient de sitôt remplacées par un mode opératoire plus scientifique, on doit se résoudre à s'en accommoder.

Mais puisqu'on se résigne à ne compter que sur la compensation des erreurs pour obtenir des résultats, sinon rigoureux, au moins comparables, on devrait au moins s'astreindre, semble-t-il, à n'opérer que dans des conditions exactement identiques.

Or, il n'en est rien, et nous avons eu l'occasion de constater des divergences très sensibles entre différents laboratoires. Elles portent sur certains points que nous allons passer en revue, en indiquant leurs répercussions possibles sur les résultats de l'analyse. Nous prendrons comme méthode type celle décrite dans le rapport officiel au Ministre de l'Agriculture (2).

1° *Insolubilisation de la silice.* — La méthode officielle prescrit de ne pas évaporer après l'attaque du phosphate par l'acide chlorhydrique. Avec certains phosphates riches en silicates, on laisse ainsi en solution de la silice qui, lors de la précipitation, risque de venir surcharger le phosphate ammoniaco-magnésien. On a ainsi trouvé, sur un phosphate de Gafsa :

(5) P. SALKOWSKY, *C. Blatt.*, 1918, II, p. 128.
(1) P. 61 et 401 de l'édition de 1912.
(2) Paris, Imprimerie Nationale, 1899, p. 26.

Sans insolubilisation :

$P^2O^8Ca^3$ = 60,74 0/0 60,60 60,04 59,48 59,21 59,14

Après insolubilisation :

$P^2O^8Ca^3$ = 59,42 0/0 59,35 59,28 59,21 59,21 59,14

Les résultats trouvés sans insolubilisation sont généralement trop élevés et très irréguliers, parce qu'ils sont sous la dépendance de facteurs mal définis : durée d'ébullition, évaporation plus ou moins poussée de l'acide d'attaque, etc.

Il est vrai que cette surcharge peut être empêchée en élevant la dose de citrate d'ammonium, qui doit alors dépasser celle indiquée par la méthode officielle ; le même phosphate, attaqué sans insolubilisation, a ainsi donné :

Avec 40 cc. de citrate :	$P^2O^8Ca^3$ . . .	60.71 0/0	60.81
— 50 cc. — :	—	59.35	59.42
— 60 cc. — :	—	59.21	59.35
— 70 cc. — :	—	59.21	59.35

On voit qu'il suffit de 50 cc.

Observons d'ailleurs que la méthode officielle reconnaît la possibilité de la présence de silice dans le pyrophosphate, mais le mode opératoire indiqué pour en tenir compte paraît plus compliqué et moins sûr que l'évaporation après attaque, ou la simple augmentation de la dose de citrate.

2° *Proportion de citrate d'ammonium.* — En dehors du rôle secondaire que nous venons d'indiquer, le citrate a surtout pour but d'empêcher la précipitation des oxydes ; il semble que sa dose doive être proportionnelle à la richesse de l'échantillon en phosphate tricalcique. Certains opérateurs qui suivent trop strictement les prescriptions de la méthode officielle (bien que celle-ci autorise à porter la dose de citrate jusqu'à 60 cc. mais d'une façon en quelque sorte exceptionnelle) risquent de trouver ainsi des chiffres trop élevés dans le cas de phosphates riches, comme celui du Maroc :

Addition de 40 cc. de citrate :	$P^2O^8Ca^3$	75.51 0/0	78.51
— de 50 cc. — :	—	75.23	75.16

3° *Concentration de l'ammoniaque.* — La méthode officielle prescrit d'ajouter 50 cc. d'ammoniaque à 22° B. à la solution de 1 gr. de phosphate dans 100 cc. La plupart des laboratoires dépassent cette dose, allant jusqu'à 100 cc. d'ammoniaque. Nous avons constaté que cela n'entraîne aucune variation de poids du précipité, quoique d'après Neubauer et Gooch on doive s'attendre, en solution fortement ammoniacale, à la formation de petites quantités de phosphate trimagnésique, d'où un poids trop élevé d'acide phosphorique. Il est possible que la présence de citrate empêche cette formation.

4° *Température de précipitation et de lavage du précipité.* — C'est un facteur qui passe souvent inaperçu, et qui cependant n'est pas

dépourvu d'importance. L'augmentation de solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien avec la température a une répercussion sensible sur le résultat de l'analyse. Ainsi, en opérant la précipitation, la filtration et les lavages à des températures différentes, on a trouvé, pour un phosphate du Maroc :

A 18°-20° : $P^2O^8Ca^3$.......	75.30 0/0	75.37
A 35° : $P^2O^8Ca^3$...........	74.47	74 33

Si, la précipitation et la filtration ayant été effectuées dans des conditions normales, les lavages ont lieu avec une eau insuffisamment refroidie, on peut encore trouver jusqu'à 0,50 0/0 de phosphate tricalcique en moins, pour une différence de 12 à 15° dans la température de l'eau de lavage. On pourrait objecter que de telles différences sont peu probables d'un laboratoire à l'autre, se contrôlant à la même époque ; mais elles peuvent se produire entre un laboratoire métropolitain et un laboratoire de mine nord-africaine, d'où des contestations possibles.

5° *Lavage du précipité.* — La méthode officielle précise le volume d'eau de lavage : 50 cc. d'eau contenant 1/3 d'ammoniaque. Comme la dimension du filtre n'est pas précisée, un volume fixe peut être soupçonné d'avoir des effets dissolvants différents suivant la façon dont il est réparti ; aussi la plupart des laboratoires préfèrent-ils spécifier le nombre de lavages à réaliser : 4 à 6 suivant les opérateurs. Il pourrait être à redouter d'avoir de ce chef des divergences suivant le nombre de lavages ; mais pourvu que ceux-ci soient effectués à une température pas trop élevée (15-18°), il ne semble pas que ce nombre exerce une influence. C'est ainsi que l'analyse d'un phosphate du Maroc a donné :

Avec 4 lavages :	$P^2O^8Ca^3$............	74.54 0/0
6 :	....	74.68
8 :	....	74.75
10 :	....	74.75

Les différences qui correspondent au maximum à des variations de poids de 1mgr,5 de pyrophosphate, n'ont rien de systématique.

6° *Couleur du précipité calciné.* — Il arrive que le pyrophosphate de magnésium ne soit pas parfaitement blanc après calcination, quelque intense et prolongée qu'ait été celle-ci, mais demeure teinté en gris par des traces de carbone. L'expérience a montré qu'il n'y a pas lieu de s'inquiéter de ce fait, le carbone ainsi retenu ne dépassant pas 1/1000 du poids de pyrophosphate, et ne provoquant qu'une erreur bien inférieure à celles inhérentes aux diverses manipulations. De toute façon, il faut éviter la pratique consistant à traiter le précipité par l'acide nitrique et à le calciner de nouveau : l'acide phosphorique mis en liberté ne se recombine pas tout de suite à la magnésie, et peut être volatilisé en partie lors du chauffage au rouge.

7° *Facteur de transformation.* — Nous arrivons enfin à une cause de divergence dont la seule existence est un paradoxe : c'est la valeur du coefficient servant à traduire le pyrophosphate de magné-

sium en phosphate tricalcique (ou en P^2O^5). Il semble que l'entente devrait aller de soi sur ce point, puisqu'il suffit de calculer ce coefficient à partir des poids atomiques, sur lesquels il ne saurait exister de désaccord. Le coefficient donné par la méthode officielle, 0,639 pour l'anhydride phosphorique, 1,3930 pour le phosphate tricalcique (3) est remarquablement exact si l'on observe qu'il remonte à 1897 et a été déduit de poids atomiques déjà anciens. Calculé d'après les poids atomiques de 1925, il devient 1,39318, variation qui n'entraîne pas de différence appréciable dans les résultats, Mais plusieurs laboratoires, parmi lesquels certains appartenant à des experts connus et souvent consultés en cas de litige, utilisent des facteurs s'écartant notablement du chiffre véritable, allant par exemple jusqu'à 1,39704 ; on se demande à quels poids atomiques ils peuvent bien se rapporter. La différence en résultant, qui pouvait paraître négligeable dans le cas des phosphates à bas titre courants autrefois, devient difficilement tolérable sur les phosphates à haut titre. Avec le dernier coefficient cité, elle atteint 0,17 0/0 sur un phosphate du type Gafsa (60 0/0 de phosphate tricalcique), 0,21 0/0 sur un phosphate du Maroc (75 0/0). Un tel écart peut faire apparaître faussement un titre égal à la garantie, alors qu'il est en réalité inférieur, et dans le cas du paiement à l'unité, causer à l'acheteur un préjudice considérable, les marchés portant souvent sur des chargements de plusieurs milliers de tonnes.

Conclusions. — Les causes de discordance que nous signalons dans l'analyse des phosphates peuvent sembler peu graves si on les considère individuellement; mais il faut observer que leur cumul est susceptible de conduire à des écarts de 1 0/0 et plus, comme nous avons eu plusieurs fois l'occasion de le constater. Il serait donc à souhaiter de voir imposer une méthode unique, qui pourrait être celle même du Rapport au Ministre de l'Agriculture, de 1897, avec les légères modifications nécessitées par les progrès de la chimie analytique depuis cette époque.

(Laboratoire central de la Compagnie de Saint-Gobain.)

N° 69. — Action des polyalcools sur l'acide periodique. Application analytique ; par M. L. MALAPRADE.

(20.4.1928)

L'acide periodique IO^4H est en solution aqueuse un oxydant énergique.

Ayant constaté qu'il réagissait à froid sur la mannite, nous avons étudié systématiquement son action sur ce polyalcool, et sur les polyalcools inférieurs, l'érythrite, la glycérine et le glycol.

Nous avons également fait quelques mesures sur l'adonite (C^5) mais la trop faible quantité de produit que nous avions à notre disposition nous a empêché d'étudier ce polyalcool aussi complètement que les autres.

(3) Calculé en multipliant le coefficient de transformation de $P^2O^7Mg^2$ en P^2O^5 par celui de P^2O^5 en $P^2O^8Ca^3$, qui est donné égal à 2,18.

Nous n'avons examiné que les réactions ayant lieu en *milieu dilué* (M/5 environ) et à froid. Nous avons vérifié de la façon suivante la pureté des corps nécessaires à cette étude.

a) *Acide periodique*. Cristallisé IO^6H^6. Nous l'avons analysé suivant une méthode que nous avons décrite antérieurement (1) :

1° Action sur KI en milieu acide, puis titrage de l'iode libéré à l'hypo.

P. M. Calculé : 228. — Trouvé : 228.

2° Titrage par KOH en présence d'hélianthine.

P. M. trouvé : 229.

b) *$I^2O^9K^4$, 9 H^2O*. Par action sur KI en milieu acide, puis titrage de l'iode à l'hypo.

P. M. calculé : 716. — Trouvé : 718.

c) *Glycol*. Eb. (750 m/m) = 196°.

d) *Glycérine*. Nous avons déshydraté de la glycérine pure par chauffage sous vide à 180°.

e) *Erythrite*. F. = 124-125°.

f) *Mannite*. F. = 165-166°.

I. — Action des polyalcools en excès sur l'acide periodique.

A 20 cc. d'une solution de $I^2O^9K^4$, on ajoute 50 cc. d'une solution d'acide sulfurique à 10 0/0, *à froid*, 1 à 2 grammes du polyalcool étudié, *puis*, au bout d'un temps déterminé, 5 grammes de KI. On titre l'iode libéré à l'hyposulfite :

Résultats.

Polyalcool ajouté	Lecture à l'hyposulfite 0,200 *n* (en cc.)	
	KI ajouté immédiatement après mélange	KI ajouté 25 minutes après mélange
Expérience à blanc	18,3	18,3
Glycol	»	13,8
Glycérine	»	13,7
Erythrite	16,1-15,8	13,7
Mannite	»	13,7
Sorbite	14,8	13,7
Sucre	»	13,7
Lactose	»	13,7

(1) Malaprade (*Bull.* (4), 1926, t. **39**, p. 325.

Dans tous les cas, on arrive à la lecture limite de 13cc,7. Ce résultat s'interprète aisément :

1 mol. d'acide periodique libère 8 I suivant :

$$IO^4H + 7HI = 8I + 4H^2O$$

Si cette molécule est réduite à l'état d'acide iodique elle ne libère plus que 6 I suivant :

$$IO^3H + 3HI = 6I + 3H^2O$$

Donc, tous les corps additionnés ont réduit *quantitativement* l'acide periodique à l'état d'acide iodique.

Nous l'avons vérifié par l'analyse dans le cas de la mannite. Un mélange fait dans les proportions de 1 mol. de mannite plus 2.54 molécules de IO^4H est neutralisé par KOH en présence de phénolphtaléine, puis mis à évaporer à froid sous vide. Il se dépose des cristaux d'iodate de potassium pur.

Analyse. — O par KI. Calculé : 22,43. — Trouvé : 22.50 K 0/0 (Pesé en SO^4K^2). Calculé : 18.27. — Trouvé : 18.16.

A des concentrations beaucoup plus élevées, la réduction va plus loin, jusqu'à HI, qui réagit alors sur IO^3H non réduit en libérant de l'iode. Nous avons recherché dans le cas de la mannite, la concentration à partir de laquelle l'iode apparaît.

Nons avons mélangé, à froid, des solutions de mannite à 100 gr. par litre et de IO^6H^6 à 200 gr. par litre et les mélanges ont été observés avec le temps :

N°	Volume de mannite en cc.	Volume de IO^4H en cc.	Poids de IO^4H dans 1 litre de mélange
1	5	2	57
2	5	3	75
3	5	4	88,9
4	5	5	100
5	5	6	109
6	5	7	116,6

Le mélange dégage de la chaleur. Il n'est pas apparu d'iode au bout de 16 heures. Nous avons alors ajouté à chaque essai 1 cc. de H^2SO^4 à 10 0/0 en poids ; l'iode n'est apparu que 48 heures après, en quantité croissante du n° 1 au n° 6.

2 gr. de IO^6H^6 dans 2cc,5 d'eau, additionnés de 2cc,5 de la solution

de mannite à 200 gr./litre, soit 100 gr. IO^4H par litre dans le mélange, sont restés pendant 4 jours en observation, sans qu'il y ait apparition d'iode.

Donc, la réduction ne va jusqu'à la production d'iode qu'en milieu relativement concentré.

II. — Action de l'acide periodique en excès sur les polyalcools.

On peut ajouter à la solution periodique une quantité de polyalcool telle que tout l'acide periodique ne soit pas réduit.

On constate alors que la quantité d'acide periodique réduit est proportionnelle à la quantité de polyalcool.

Le titrage de l'iode libéré par KI, avant, puis dans une autre expérience, après l'addition d'une quantité connue de polyalcool, permet de calculer la quantité d'acide periodique réduit, partant, le nombre de molécules d'acide periodique réduites par une molécule de polyalcool :

Exemple :

Glycol (CH^2OH-CH^2OH = 62)

Solution de 4gr,507 dans 1000 cc. de solution.

$$10 \text{ cc. } I^2O^9K^4 + SO^4H^2 + KI \longrightarrow 37^{cc}.15 \text{ d'hypo } 0{,}206\ n$$

$$10 \text{ cc. } I^2O^9K^4 + 50 \text{ cc. } SO^4H^2 + 10 \text{ cc. glycol} + KI .. \left\{ \begin{matrix} 30^{cc},1 \\ 30^{cc},2 \end{matrix} \right\} \begin{matrix} 30^{cc},15 \\ \text{d'hypo} \end{matrix}$$

La diminution d'hypo est de : $7^{cc},00$.

(Pour une réduction totale, elle aurait été de : $\frac{37.15}{4} = 9^{cc},28$).

Or, la réduction de 1 IO^4H en 1 IO^3H, a pour conséquence une diminution de lecture à l'hypo correspondant à $8-6=2$ I, soit 2 mol. d'hypo. Le nombre de molécules de IO^4H réduit par 1 mol. de glycol est donc de :

$$\frac{1.03 \times 7.00 \times 1000 \times 62}{5000 \times 2 \times 4{,}507 \times 10} = 0.995 \text{ soit } 1$$

Comme la réduction s'effectue suivant : 1 $IO^4H \longrightarrow$ 1 $IO^3H + O$, la réduction de 1 mol. de IO^4H correspond à la fixation de 1 O sur le réducteur.

Remarques. — *a*) L'addition de KI dans le titrage en présence de glycol n'a eté faite que 6 heures après le mélange du glycol avec $I^2O^9K^4 + SO^4H^2$, car nous avons vu que la réduction n'est pas instantanée.

b) Nous avions vérifié auparavant la proportionnalité entre le volume de glycol réagissant et la quantité d'acide periodique réduit (c'est-à-dire la diminution de lecture à l'hypo, qui lui est proportionnelle).

Avec d'autres solutions :

V = vol. de glycol	D = différ. de lecture à l'hypo	$\frac{D}{V}$
10	6.1	0.61
8	5.0	0.625

Glycérine CH^2OH-$CHOH$-CH^2OH = 92.

Solution........................ 0.0387 M
Hypo........................ 0.206 *n*

40 cc. $I^2O^9K^4$ ⟶ 34cc,6 d'hypo (la réduction totale correspond à une lecture de 25cc95 d'hypo).

On ajoute V cc. de glycérine à 40 cc. $I^2O^9K^4$ + 50 cc. SO^4H^2 à 10 0/0, l'addition de KI est faite deux heures après mélange :

V	Lecture à l'hypo	Différence = D	$\frac{D}{V}$
5	30,9	3,7	0,74
7	29,35	5,25	0,75
10	27,15	7,45	0,745
15	25,9	La glycérine est en excès	
20	26,0		

d'où 1 mol. de glycérine réduit : 2.00 IO^4H.

Erythrite. — Hypo 0.197 *n*.40 cc. $I^2O^9K^4$ ⟶ 38cc,7 hypo. Erythrite 0.0166 M.

On ajoute V cc. d'érythrite à 40 cc. $I^2O^9K^4$ + 50 cc. SO^4H^2 à 10 0/0. Addition de KI deux heures après mélange.

V	Lu à l'hypo	Différence = D	Nombre de molécules de IO^4H réduites par 1 molécule d'érythrite
16	30,55 30,55	8,15	3,01
12	32,65 32,65	6,05	2,99

Donc : 1 mol. d'érythrite réduit 3 mol. de IO^4H.

Adonite. — Hypo 0.206 *n*.40 cc. $I^2O^9K^4$ ⟶ 34cc,6 d'hypo. Adonite 0.0100 M.

A 40 cc. $I^2O^9K^4$ + 50 cc. SO^4H^2, on ajoute V cc. de la solution d'adonite, puis KI 2 heures après :

V	Lu à l'hypo	Différence = D	$\frac{V}{D}$
5	32,70	1,90	0,380
10	30,80	3,80	0,380
15	28,85	5,75	0,383

d'où : 1 mol. d'adonite réduit 3.95 soit 4 IO^4H.

Mannite. — Hypo 0.206 *n*/40 cc. $I^2O^9K^4$ ⟶ 37^{cc},15 d'hypo.

a) Solution de mannite : 0^{gr},692 dans 300 cc. :

V	Lu à l'hypo	Différence = D	$\frac{D}{V}$
7	32,9	4,25	0,607
	32,9		
10	31,0	6,15	0,615
	31,0		

1 mol. de mannite réduit 4.96 soit 5 IO^4H.

b) Solution de mannite : 0^{gr},680 dans 300 cc. :

V	Lu à l'hypo	Différence = D	$\frac{D}{V}$
7	32,9	4,25	0,607
10	31,1	6,05	0,605

1 mol. de mannite réduit 5.00 IO^4H.

Nature des produits d'oxydation des polyalcools.

Le glycol est oxydé en donnant uniquement du formol ; les polyalcools supérieurs donnent du formol et de l'acide formique. Nous avons mesuré le nombre de molécules de formol et d'acide formique formées par oxydation d'une molécule de polyalcool. Nous verrons que ces mesures excluent l'intervention d'un acide autre que l'acide periodique *pur* dans la réaction. Or, jusqu'à pré-

sent nous avons donné les résultats de l'action de $I^2O^9K^4$ (corps beaucoup plus facile à préparer que l'acide periodique) plus un gros excès d'acide sulfurique. Il nous faut donc montrer que cet excès d'acide sulfurique n'est pas nécessaire, et que la réaction est la même quand on fait agir de l'acide periodique pur sur les polyalcools.

Action de l'acide periodique sur les polyalcools.

A 20 cc. d'une solution d'acide periodique pur, on ajoute 50 cc. d'eau + *n* cc. d'une solution 0.1 M de polyalcool. Au bout de 16 heures, on ajoute rapidement KI + SO^4H^2, et titre l'iode libéré à l'hyposulfite 0.198 *n*. 20 cc. de IO^4H seuls correspondent à 133cc,2 d'hypo :

Polyalcool	*n*	Lu à l'hypo V cc.	Diminution de lecture = 133,2 − V	Nombre de molécules de IO^4H réduites pour 1 mol. de polyalcool
Glycol	20	112,8	20,4	1,01
Glycérine . . .	10	113,0	20,2	2,00
Erythrite . . .	7	112,0	21,2	3,00
Mannite	4	113,0	20,2	5,00

La réaction avec IO^4H pur est donc bien la même qu'avec I^2O^9K plus un gros excès d'acide sulfurique.

Mesure du nombre de fonctions acides formées.

L'acide iodique, acide fort, peut se titrer en particulier en présence de phénolphtaléine ; les acides organiques se titrent également en présence de phénolphtaléine. On peut donc, avec cet indicateur, titrer à la potasse la somme de l'acide iodique et des acides organiques formés. Il faut réduire tout l'acide periodique à l'état d'acide iodique, car un mélange d'acide periodique et d'acide iodique ne donne pas un bon virage à la phénolphtaléine (2).

Il est alors aisé de mesurer le nombre de fonctions acides formées par oxydation de 1 molécule de polyalcool.

Voici, en prenant comme exemple la mannite, comment nous avons opéré :

On fait réagir sur 20 cc. de IO^4H 0.1018 M. *n* cc. de mannite 0.05 M. Pour réduire tout l'acide periodique à l'état d'acide iodique,

(2) L. MALAPRADE, *loc. cit.*

il faut que n soit $n \geqslant 8^{cc},15$, puisque 1 molécule de mannite réduit $5 IO^4H$.

Au bout d'un temps suffisant pour que la réaction soit complète (quatre heures), on titre le mélange par KOH 0,236 n en présence de phénolphtaléine.

Pour $n = 8^{cc},5$ par exemple, il faut $15^{cc},5$ de potasse.

Or : 20 cc. IO^4H 0.1018 M donnent par réduction : 20 cc. IO^3H 0.1018 M dont la neutralisation exige $8^{cc},65$ de potasse. Le rapport du nombre de fonctions. COOH titrées au nombre de molécules de IO^3H est donc de :

$$\frac{15.5 - 8.65}{8.65} = 0.79$$

Nous avons opéré de la même façon pour tous les polyalcools étudiés.

Nous désignerons par R le rapport du nombre de molécules de polyalcool au nombre de molécules d'acide periodique dans le mélange, par k le rapport de R au nombre de molécules de polyalcool juste nécessaire pour réduire tout l'acide periodique, et par R′ le rapport du nombre de COOH au nombre de IO^3H formés.

Mannite. — 20 cc. IO^4H 0.1018 M + n cc. de mannite 0.05 M; KOH 0.236 n :

n	R	k	Lecture de potasse en cc.	R′
8,5	0,208	1,04	15,5	0,79
16	0,392	2	13,9	0,61
24	0,588	3	12,9	0,49
32	0,784	4	12,4	0,44
50	1,23	6,1	10,5	0,22
75	1,84	9,2	9,6	0,11
100	2,46	12,2	9,5	0,10
200	4,92	24,4	9,5	0,10

Pour l'érythrite, la glycérine, le glycol, nous avons mélangé 20 cc. de IO^4H 0.1812 M + n cc. d'une solution 0.2 M polyalcool.

Le mélange est titré au bout de 12 heures, en présence de phénol phtaléine, par KOH 0.270 n. La neutralisation de l'acide iodique formé exige $13^{cc},4$ de potasse.

Polyalcool	n	N	k	Lecture de potasse en cc.	N'
Glycol........	25	1,38	1,38	13,4	0
	30	1,66	1,66	13,35	0
	40	2,2	2,2	13,4	0
	60	3,32	3,32	13,4	0
Glycérine.....	10	0,552	1,1	19,9	0,485
	10	0,552	1,1	19,9	0,485
	25	1,38	2,76	19,0	0,12
	50	2,76	5,52	17,7	0,32
	75	3,84	7,68	16,9	0,26
	100	5,52	11,04	16,3	0,22
Erythrite.....	7	0,386	1,16	22,0	0,64
	7	0,386	1,16	22,0	0,64
	10	0,55	1,65	21,4	0,60
	20	1,1	3,3	20,0	0,50
	40	2,2	6,6	18,3	0,37
	80	4,4	13,2	16,3	0,22
	100	5,5	16,5	15,9	0,19

Conclusions. — Tous les polyaicools, sauf le glycol, sont oxydés avec production d'acides. Le nombre de fonctions acides formé diminue quand l'excès de polyalcool croît. Les résultats semblent indiquer une réaction d'équilibre, il n'en est rien, et la preuve en est qu'on obtient des résultats différents dans ces expériences suivant la manière dont on opère le mélange d'acide periodique et de polyalcool quand ce mélange est *fait lentement*.

La réaction, qui n'est pas instantanée, mais est cependant assez rapide, ne dépend pas alors uniquement de la concentration finale du mélange homogène, comme ce serait le cas pour une réaction d'équilibre, mais aussi de toutes les concentrations intermédiaires réalisées au cours de l'opération de mélange.

Pour avoir des résultats reproductibles ne dépendant que de la composition du mélange il faut effectuer ce dernier très rapide-

ment. C'est ce que nous avons fait, et on peut voir que les résultats obtenus pour deux mélanges identiques sont alors concordants.

On peut calculer le nombre de -COOH formés dans le cas d'une réaction totale sans excès de polyalcool; ce nombre diminue en effet relativement peu, quand on fait croître fortement l'excès de polyalcool. Aussi le nombre de -COOH formés, quand il n'y a qu'un faible excès de polyalcool, ne doit être que très légèrement inférieur au nombre de -COOH formé quand il n'y a pas d'excès de polyalcool.

Prenons l'exemple de la mannite. Pour $k = 1.04$ (excès de 4 0/0). Nous avons trouvé : $R' = 0.79$. C'est-à-dire qu'il y a 0.79 -COOH formés pour 1 IO^4H transformé en IO^3H. Comme 1 mol. de mannite réduit 5 IO^4H, le nombre de -COOH formé par oxydation de 1 mol. de mannite est de : $0.79 \times 5 = 3.95$, nombre très voisin de 4.

Donc dans une réaction *sans excès* de mannite, 1 mol. de mannite est oxydée avec formation de -4 COOH.

Nous résumons dans le tableau ci-dessous les résultats relatifs à tous les polyalcools étudiés :

Polyalcool	k	R	Nombre de —COOH formés par oxydation de 1 mol. de polyalcool
Glycol	1,38	0	0
Glycérine	1,1	0,485	0,97 → 1
Erythrite	1,16	0,64	1,92 → 2
Mannite	1,04	0,79	3,95 → 4

Mesure du nombre de molécules de formol formées.

Tous les mélanges précédents sentent le formol; d'autre part, ils donnent avec le réactif $HgCl^2 + SO^3Na^2 + NaOH$ le ppté noir de Hg divisé caractéristique.

Nous avons appliqué, pour mesurer la quantité de formol formée, la méthode récemment décrite par Dœuvre (3). Nous rappelons le principe de la méthode. Le formol réagit sur l'iodomercurate de potasse suivant :

$$HCHO + HgI^2, 2KI + 3NaOH = HCOONa + Hg + 2KI + 2NaI + 2H^2O$$

On mesure volumétriquement par un acide titré la quantité de soude consommée par la réaction.

(3) Dœuvre, *Bull.* (4), 1927, t. **41**, p. 1147

Nous avons opéré de la façon suivante :

A n cm³ d'une solution 0.1 de polyalcool, on ajoute la quantité juste nécessaire d'acide periodique pur pour oxyder tout le polyalcool.

Douze heures après (réaction terminée), on neutralise exactement le mélange en présence de phénol phtaléine. Puis on ajoute, en quantité suffisante, de l'iodomercurate de potassium (vérifié au préalable neutre à la phénolphtaléine), et 40 cm³ NaOH $\times$ 1.12 n (correspondant à 44 cm³,8 de HCl 1,00 n). Au bout de trois heures, le formol est entièrement oxydé ; on filtre rapidement le mercure, et titre dans l'essoreuse la soude restante par HCl 1,00 n. On obtient ainsi la quantité de soude absorbée par la réaction, d'où la quantité de formol produite.

Nous avons vérifié au préalable que la présence du mélange iodure + iodate, résultant de la présence simultanée de l'iodate provenant de la réduction du periodate, et de l'iodure du réactif iodomercurique, ne troublait pas le titrage de NaOH par HCl en présence de phénolphtaléine. 6 HCl réagissent bien partiellement sur $5KI + KIO^3$ pour donner 6 I pour 6 HCl, mais l'iode disparaît instantanément pour donner $6I + 6NaOH = 6NaIO$ neutre à la phénolphtaléine et le virage a lieu pour la même quantité de HCl qu'en l'absence du mélange iodure + iodate, à 0.1 cm³ près.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Polyalcool	n	Lecture à HCl 1,00 n en cc.	Volume de HCl 1,00 n correspondant à NaOH disparue	Nombre de HCHO pour 1 mol. de polyalcool
Glycol......	32,0	26,2	18,6	1,94
Glycérine...	16,0	35,5	9,3	1,94
Erythrite ...	10,8	38,5	6,3	1,95
Mannite	6,4	41,1	3,7	1,93

Si l'on tient compte de ce qu'un peu de formol s'est volatilisé pendant les 12 heures séparant l'instant du mélange d'acide periodique et du polyalcool de celui de l'addition du réactif iodomercurique, on peut conclure que l'oxydation de 1 molécule d'un quelconque des polyalcools étudiés, par l'acide periodique, donne deux molécules de formol.

Conclusions générales.

Nous pouvons résumer dans le tableau ci-dessous les résultats de l'étude de la réaction *dans le cas où il n'y a pas excès de polyalcool* :

Polyalcool	Nombre de IO^4H réduits = nombre de O absorbés	Nombre de —COOH formés	Nombre de HCHO formés
Glycol (C^2)	1	0	2
Glycérine (C^3).	2	1	2
Erythrite (C^4)..	3	2	2
Adonite (C^5)...	4	"	"
Mannite (C^6)...	5	4	2

Nous pouvons maintenant écrire les équations de réaction : celle du glycol est :

$$CH^2OH\text{-}CH^2OH + IO^4H = IO^3H + 2HCHO + H^2O$$

Si nous passons à la glycérine, elle renferme dans sa formule, en plus des 2 CH^2OH du glycol, un -CHOH- or, elle absorbe par oxydation un O de plus, et donne 1-COOH de plus que le glycol. L'acide formé ne peut donc être que l'*acide formique*, suivant -CHOH- + $IO^4H = IO^3H$ + H-COOH.

De même, l'érythrite, qui renferme 2-CHOH- de plus que le glycol, absorbe deux O de plus et donne 2 COOH de plus, etc.

Donc, l'acide formé quel que soit le polyalcool est de l'acide formique. Et tous les polyalcools étudiés réagissent suivant une équation qui est :

$$CH^2OH\text{-}(CHOH)^n\text{-}CH^2OH + (n+1)IO^4H = \\ (n+1)IO^3H + H^2O + 2HCHO + nCOOH$$

Nous n'avons pour l'adonite mesuré que le nombre de IO^4H réduits ; il est bien égal à $(n+1)$; la généralité de l'équation de réaction pour les autres polyalcools en C^2, C^3, C^4 et C^6 nous autorise à écrire que l'adonite obéit aussi à cette équation de réaction.

Applications analytiques.

La réaction précédente, convenablement appliquée, permet de doser :

a) Les mélanges d'anions IO^{4-} et IO^{3-} ;
b) Les polyalcools en solution aqueuse pure.

Nous rappelons que la réaction utilisée doit être effectuée à la température ordinaire.

Dosage des periodates en présence des iodates.

a) On fera d'abord agir KI en milieu acide sur le mélange puis on titrera l'iode mis en liberté soit 6 I pour 1 IO^{3-} et 8 I pour 1 IO^{4-}.

b) A une seconde prise identique à la précédente, on ajoutera de la mannite, par exemple, en assez gros excès, après avoir franchement acidifié par SO^4H^2 ou HCl *pur*.

La réduction du periodate est alors complète au bout d'une 1/2 heure ; on ajoutera alors KI, puis titrera l'iode, qui aura été libéré suivant :

$$1IO^{4-} \rightarrow 1IO^{3} \rightarrow 6i$$
$$1IO^{3-} \longrightarrow 6I$$

Ces deux titrages nous donneront deux équations permettant de calculer les teneurs en IO^{3-} et IO^{4-} du mélange analysé.

En particulier, pour l'acide periodique ou un periodate purs, le rapport des quantités d'iode libérées au cours des titrages *a)* et *b)* devra être égal à 8/6.

Nous avons déjà signalé (4) que le titrage à l'iode de l'acide periodique suivant (*a*) ne permettait pas de caractériser dans ce produit la présense de moins de 17 0/0 de IO^3H.

2° *Dosage des polyalcools en solution aqueuse.*

a) On titre à l'hyposulfite l'iode libéré par action de KI en milieu acide sur un volume connu d'une solution de periodate ou d'acide periodique.

b) On ajoute le même volume de la solution d'acide periodique ou de periodate acidifié à un volume déterminé de la solution de polyalcool à titrer ; on attend que l'oxydation soit complète (deux à trois heures) puis on ajoute KI et titre l'iode libéré. La différence entre les deux lectures d'hypo donnera la quantité d'acide periodique réduit, d'où on tire la quantité de polyalcool cherchée, puisqu'on connaît les coefficients de réaction. Il est évident que ce calcul n'est exact que si l'*alcool periodique est en excès par rapport au polyalcool*, c'est-à-dire que la deuxième lecture d'hypo doit être supérieure aux 3/4 de la première.

Cette condition limite la précision du dosage ; si par exemple la première lecture est de 40 cm^3, la seconde sera d'au moins 30 cm^3, et la différence, proportionnelle à la quantité de polyalcool introduite, ne pourra dépasser 10 cm^3 avec une erreur absolue qui sera la somme des erreurs des deux titrages. Mais on sait que le titrage de l'iode par l'hyposulfite est très précis, en opérant soigneusement la somme des erreurs de lecture des deux titrages est de $0^{cm^3},1$ environ.

La méthode a, par contre, deux avantages :

1° Elle n'exige pas l'emploi de periodate rigoureusement pur,

(4) MALAPRADE, *Bull.*, *loc. cit.*

puisque les calculs sont faits d'après la différence des deux lectures avec la solution titrée d'hyposulfite ;

2° Elle permet le dosage de faibles quantités de polyalcool. Une différence entre les deux titrages de 1 cm^3 d'une solution 0,2 *n* de $S^2O^3Na^2$ correspond en effet à :

6mgr.2 de glycol	3mgr.8 d'adonite
4mgr.6 de glycérine	3mgr.6 de mannite
4mgr,1 d'érythrite	

Enfin, cette méthode pourra également s'appliquer au dosage de polyalcools en présence d'autres corps quand ces corps :

a) ne réagiront pas sur IO^4H ;

b) ne troubleront ni la réaction de HI sur IO^3H, ni la réaction de l'hyposulfite sur l'iode.

Résumé.

Les polyalcools $CH^2OH-(CHOH)^n-CH^2OH$, de C^2 à C^6, réagissant à froid sur l'acide periodique suivant l'équation générale :

$$CH^2OH-(CHOH)^n-CH^2OH + (n + 1)IO^4H = (n + 1)IO^3H + H^2O + 2HCHO + nHCOOH$$

Cette équation ne représente la réaction que quand le polyalcool n'est pas en excès par rapport aux coefficients de l'équation. Quand le polyalcool est en excès, l'acide periodique est bien réduit quantitativement, mais le nombre de -COOH formé décroît quand l'excès de polyalcool croît.

La réaction est irréversible et non instantanée ; elle est complète au bout de 2 à 3 heures.

Cette réaction, convenablement appliquée, permet : 1° l'analyse d'un mélange d'anions IO^{3-} et IO^{4-} ; 2° le dosage des polyalcools en solution aqueuse.

Nous avons également montré que le sucre et le lactose réduisent IO^4H à l'état de IO^3H. Nous poursuivons l'étude de la réaction de l'acide periodique sur ces deux corps.

(Faculté des Sciences de Nancy,
Laboratoire de M. Travers.)

LA SPECTROGRAPHIE DES ALLIAGES PAR LES RAYONS X

Conférence faite devant la Société Chimique de France le 16 décembre 1927,

Par M. H. WEISS

Monsieur le Président,

Lorsque, au début de l'année, vous m'avez aimablement proposé de venir faire cette conférence, vous vous souvenez sans doute que j'ai accepté sans l'ombre d'une hésitation. Cela semble un réflexe chez moi, quand vous me demandez quelque chose. C'est de la sorte qu'il y a quatre ans vous m'avez convaincu en quelques secondes de partir pour Londres comme Boursier Ramsay; c'est ainsi que j'ai passé plus d'un an au laboratoire de Sir William Bragg à la Royal Institution of Great Britain, m'initiant à la spectrographie des alliages par les rayons X, apprenant ce que je vais vous dire aujourd'hui.

Je dois avouer qu'après avoir dit oui, j'ai eu quelques moments de regret. Lancé dans une œuvre d'organisation qui n'a aucun rapport avec l'étude des corps solides, mon sujet favori d'autrefois, je me suis représenté le travail de remise au courant que j'aurais à faire pour me mettre à la hauteur. Mais le plaisir de revenir passer une soirée au milieu de vous, sentiment que l'on comprend bien seulement quand on a été longtemps absent, l'idée de convaincre ce soir un jeune camarade de se lancer dans cette voie si passionnante, si féconde, et qui semble négligée chez nous, ont repris le dessus... et me voici!

Introduction.

Tout le monde connaît les expériences fondamentales de la spectrographie par les rayons X; je puis donc me borner à énumérer celles qui vont nous être utiles.

D'abord l'expérience fondamentale de von Laue, qui démontra du même coup que les rayons X sont de la lumière blanche, c'est-à-dire multichromatique, et que les cristaux sont des réseaux à 3 dimensions, la longueur du côté de leur maille étant de l'ordre de 10^{-8} cm.

Les expériences des deux Bragg, faites avec des rayons X monochromatiques sur un cristal ayant quelques millimètres de dimension. Les différentes faces de ce cristal étaient successivement sou-

mises à l'examen des rayons, ce qui permettait de mesurer chaque fois la distance entre les plans réticulaires parallèles à cette face.

Enfin, les expériences faites presque simultanément par Debye d'une part, et Hull de l'autre, où l'on étudiait au moyen d'un faisceau, monochromatique également, un ensemble de microcristaux orientés au hasard dans toutes les positions possibles. Avec un dispositif expérimental convenable, l'on obtenait sur un même cliché photographique un spectre formé par l'ensemble de toutes les raies que l'on observait au moyen de la technique de Bragg par l'examen successif de toutes les faces du cristal. L'inconvénient du spectrogramme de poudres est que les raies ne sont pas individualisées ; l'on ne sait pas quel est le système de plans réticulaires qui a donné naissance à telle raie. L'interprétation du spectre consiste en ceci : en principe, d'une part l'étude des positions relatives de toutes les raies les unes par rapport aux autres permet de déterminer le système cristallin, la forme de la maille, d'autre part la mesure précise de la position absolue d'une quelconque des raies donne la taille de cette cellule, de cette maille. En fait, tout va bien seulement dans quelques cas particuliers ; par exemple, quand il s'agit de décider entre les trois familles de réseaux cubiques, cubique simple, cubique centré, cubique à faces centrées ; quand on a des données préliminaires sur la famille cristalline du réseau et qu'il s'agit seulement de déterminer le rapport des axes entre eux. En général, lorsque le degré de symétrie du cristal est faible, comme par-dessus le marché, pour diverses raisons, un certain nombre de raies manquent souvent dans le spectre, comme leur position n'est pas toujours repérable avec une grande précision, le problème est souvent indéterminé ou du moins inextricable. Le plus souvent, lorsqu'on a pu contrôler par l'étude d'un cristal unique, les conclusions tirées d'un spectre de poudres, on a trouvé ces dernières fausses. Cependant lorsque cette technique reste seule à votre disposition, on est bien content de pouvoir s'en servir ; il faut seulement se montrer circonspect dans ses inductions.

Etude de la structure des métaux.

Les travaux de Hull, la théorie des spectres de poudres, avaient été faits justement dans le but d'étudier les métaux. En effet, les techniques de la métallographie, le microscope par exemple, avaient montré que les métaux et les alliages sont des agrégats plus ou moins compliqués de petits cristaux, qui, dans certaines conditions de préparation sont juxtaposés suivant les lois du hasard. Nous verrons plus loin dans quelles conditions. La partie expérimentale du mémoire de Hull dont je viens de vous parler, est justement l'obtention et l'interprétation d'un certain nombre de spectres de métaux par ces méthodes. Les conclusions de ce travail (quelques-unes d'entre elles furent modifiées plus tard par d'autres auteurs) sont les suivantes :

Le chrome, le manganèse, le tungstène, le molybdène, le tantale, le fer α auraient des mailles cubiques centrées de tailles spécifiques pour chaque métal ;

Le cobalt α, le nickel, le rhodium, le palladium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'or, l'argent, l'aluminium, auraient des mailles cubiques à faces centrées;

Le cobalt β, le zinc, le cadmium, le ruthénium, des mailles en prisme hexagonal.

Chaque détermination était contrôlée par le moyen de recoupement suivant : chaque espèce de réseau, demande, pour sa formation, un nombre déterminé d'atomes on de groupes d'atomes par maille du réseau. Ce nombre était trouvé, à un multiple entier près, tout au moins, quand on avait déterminé par les rayons X l'espèce du réseau. Ce nombre pouvait aussi être calculé par la formule $\frac{Vd}{M}$, V étant le volume de la maille ainsi mesurée, d la densité du métal et M le poids atomique des tables de chimie divisé par le nombre d'Avogadro. Ce mode de contrôle confirmait chaque fois les résultats expérimentaux; mais nous verrons bientôt par quelques exemples qu'il faut se servir avec une certaine prudence de ce critérium.

Le travail de Hull était fait purement du point de vue d'un physicien qui étudie les propriétés d'un certain nombre de corps élémentaires. Il fut suivi peu d'années après par ceux de Westgren et de Phragmen, deux métallographes suédois, dont je vous parlerai souvent au cours de cette conférence, car leur œuvre, d'une expérimentation tout à fait superbe, constitue l'une des contributions capitales à ce chapitre de la science.

L'un des problèmes les plus importants de la métallographie du fer est l'étude de ses transformations allotropiques. Ce sont elles qui sont à la base du phénomène de la trempe et la cause des propriétés tout à fait particulières des aciers à forte teneur en manganèse ou en nickel, dits austénitiques. C'est pourquoi il attira tout d'abord Westgren.

Le travail consista à porter un fil de fer, placé dans le vide, ou dans un courant de gaz inerte, à diverses températures, soit 20, 800, 1100, 1450 degrés et à prendre des spectrogrammes du fil à chacune de ces températures.

L'appareillage est choisi de manière à utiliser au mieux le faisceau de rayons issus de l'anticathode. Les poses sont, en effet, toujours assez longues ; il est bon de s'arranger à en faire, si possible, plusieurs simultanément avec le même tube et dans tous les cas de situer la chambre photographique à quelques centimètres à peine de l'anticathode.

Dans la première photographie (*fig.* 1, Pl. I), on est à 20° dans la zone du fer α ferromagnétique, la ferrite des métallographes. Les mesures montrent que nous avons affaire à un réseau cubique centré, le côté du cube étant de $2{,}87\ 10^{-8}$ cm. ou, comme on dit généralement 2,87 unités Angström.

La deuxième, prise à 800°, montre le spectre du fer β des physiciens, que les métallographes n'ont jamais pu différencier de la ferrite. C'est le même type de réseau, légèrement dilaté par suite de l'élévation de température. Le côté de la maille est de 2,90 A.

A 1100°, nous sommes en plein dans la région du fer γ, l'austénite des métallographes. Du premier coup d'œil on voit que la position relative des raies a complètement changé. Il s'agit d'un réseau cubique mais à faces centrées ; le côté du cube est de 3,63 A.

A 1450°, on est dans la région du fer δ, qui n'a jamais été vu par la micrographie, mais dont l'existence, découverte par des mesures magnétiques, explique certaines particularités dans la cristallisation des lingots de fer. Dans leur étude des propriétés magnétiques du fer, P. Weiss et Foex avaient montré que cette variété semblait être un prolongement, un recommencement de la variété α après la discontinuité du fer γ. L'allure du spectre de rayons X montre qu'il s'agit d'un réseau de cubes centrés, le côté du cube étant 2,93 A. C'est l'influence qu'a pu avoir la dilatation thermique sur la maille du fer α. C'est une remarquable confirmation des idées de P. Weiss et Foex.

Des mesures analogues, faites sur les aciers austénitiques à 25 0/0 de nickel trempés, ont confirmé la structure trouvée pour le fer γ.

La martensite, qui est le constituant micrographique des aciers au carbone trempés sec, a au contraire le réseau cubique centré du fer α. C'est un nouvel appui pour la théorie de la trempe des aciers qui avait déjà pris le pas sur les autres pendant ces dernières années.

Ce travail a été le premier succès de l'application des rayons X à la métallographie.

Plus récemment, les mêmes auteurs ont été conduits à faire une étude analogue sur les variétés allotropiques du manganèse. Ils se sont rencontrés avec un travail presque identique fait par un auteur anglais. Bradley, aboutissant aux mêmes conclusions. Le manganèse obtenu par électrolyse est un métal relativement ductile ; abandonné à lui-même pendant une quinzaine de jours il se transforme spontanément en un métal plus dur. Le manganèse obtenu par fusion est, au contraire, dur au point qu'on peut le pulvériser. L'existence de plusieurs variétés allotropiques était donc vraisemblable, mais elle n'avait pas pu être précisée par les méthodes habituelles. Une série de spectrogrammes de poudres, pris sur des échantillons obtenus par divers modes de préparation, a montré l'existence de 3 variétés de manganèse, qui, suivant les circonstances, se trouvent pures ou mélangées. Chacune a un spectre caractéristique.

La variété γ obtenue par électrolyse, a un réseau quadratique à faces centrées contenant 4 atomes par maille. Les dimensions de celle-ci sont 3,774-3,533 A. Elle est stable sans doute seulement aux très basses températures et se transforme spontanément en la variété α à la température ordinaire. Celle-ci, stable au-dessous de 650° environ, est d'une maille cubique à structure interne compliquée. Le côté du cube est de 8,894 A. La maille contient 56 atomes.

Enfin la variété β, stable aux hautes températures, obtenue par trempe ou par aluminothermie, a également un réseau cubique à maille compliquée. Le côté du cube est de 6,289 A ou peut-être de 12,578 A. La maille contient 20 ou 160 atomes.

PLANCHE I.

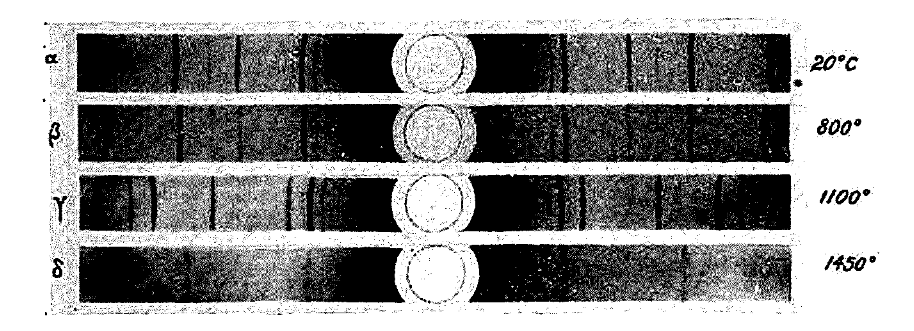


Fig. 1.

Spectrogramme des variétés allotropiques du fer (Westgren et Phragmen).

Fig. 2.

Spectogramme de Laue de cristaux d'alliages à mailles cubique compliquée, pris suivant un axe de symétrie d'ordre 4.

(Westgren et Phragmen).

Al-Cu — **31 0/0 atomes de Cu.**

Cu-Zn — **68 0/0 atomes de Cu**

PLANCHE II.

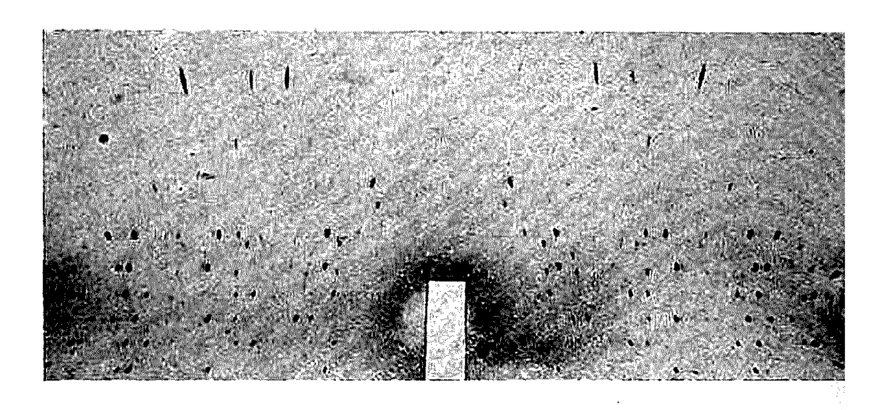


Fig. 3

Spectrogramme d'un carbure cubique Fe^4W^2C, tournant autour d'un axe de symétrie d'ordre 4 (Westgren et Phragmen) (*Trans. Amer. Soc. for Steel Treating*, avril 1928).

Cu-Zn
86 atomproc. Zn

Ag-Zn
72 atomproc. Zn

Au-Zn
89 atomproc. Zn

Ag-Cd
75 atomproc. Cd

Ag-Sn
25 atomproc. Sn

Cu-Sn
25 atomproc. Sn

Ag-Al
32 atomproc. Al

Fig. 4.

Photogrammes montrant la structure hexagonale analogue de quelques alliages (Westgren et Phragmen).

Nous revieudrons plus loin sur ces mailles cubiques compliquées. J'ai simplement voulu vous faire toucher du doigt le genre de services que rend la spectrographie par les rayons X dans l'étude des métaux purs.

Étude des alliages.

La technique d'étude par les spectres de rayous X semblant au point, il était naturel de chercher à l'appliquer aux alliages. On savait, par la microscopie et par les diverses espèces d'analyses thermiques, que les alliages peuvent être en gros classés en 3 catégories : ceux dans lesquels les cristaux des métaux constituants se juxtaposent sans se combiner ni se dissoudre mutuellement, ceux dans lesquels les cristaux des métaux constituants se dissolvent mutuellement, soit partiellement, soit en toutes proportions, enfin, ceux qui donnent naissance à une ou plusieurs phases intermédiaires plus ou moins miscibles dans les phases voisines.

Les seuls alliages intéressants à étudier au point de vue structure atomique par les rayons X sont les alliages monophasiques, c'est-à-dire les solutions solides et les combinaisons. La cristallographie classique n'avait jamais pu donner des renseignements à leur sujet; en effet, ils ne développent pas de facettes dans leurs cristaux, on ne peut donc les classer par leurs formes extérieures ; ils sont opaques à la lumière, on ne peut les examiner au microscope polarisant.

Le premier à se lancer dans ce genre d'études fut un Américain, E. C. Bain. Dans son travail il y a à prendre et à laisser, mais une partie de son étude, celle sur les solutions solides, servit de base aux travaux plus soignés qui suivirent.

Considérons des alliages à deux constituants qui donneraient dans toute la gamme des compositions une série continue de solutions solides. Prenons d'abord le cas où les deux métaux ont des réseaux de même nature, par exemple le Cu et le Ni qui ont tous deux un réseau cubique à faces centrées de dimensions 3,61 A et 3,54 A respectivement ; les alliages de composition quelconque, bien recuits (de façon que cette composition soit bien uniforme) produiront un spectre de poudre de réseau de même nature ayant une maille de taille intermédiaire comms si cette dernière changeait progressivement de dimensions.

Si les deux métaux miscibles à l'état solide n'ont pas des réseaux de même nature, la règle ne peut pas s'appliquer. Par exemple, le Ni et le Cr ont des réseaux respectivement cubiques à faces centrées et cubique centré. Dans ce cas, l'addition d'une petite quantité d'un des métaux à l'autre ne modifie pas de façon apparente le réseau du métal dissolvant. Mais pour tout un domaine de concentrations au milieu du diagramme, l'on trouve par les rayons X un mélange des deux espèces de réseaux, bien que la micrographie ait été jusqu'ici impuissante à apercevoir 2 sortes de cristaux.

Si l'on prend un cas intermédiaire, par exemple la série fer-nickel qu'on peut appeler une série allotropique, le Ni a un réseau cubique

à faces centrées, le fer α un réseau de cubes centrés mais possède une variété allotropique γ stable au-dessus de 900° ayant comme le Ni un réseau de cubes à faces centrées. On trouve le même résultat que dans le cas précédent, mais la composition pour laquelle le mélange des deux réseaux apparaît varie avec l'état de trempe de l'échantillon.

Ces travaux de Bain sont un peu des travaux de dégrossissage; les auteurs qui suivirent ont cherché à les préciser, d'une part en établissant des relations quantitatives entre la quantité de métal dissoute dans un réseau et la taille de la nouvelle maille, d'autre part en regardant si l'on ne pourrait obtenir quelques renseignements sur le mécanisme de cette dissolution.

Les relations quantitatives étaient faciles à établir dans chaque cas particulier par la mesure précise de la dimension de la maille pour une composition connue de l'alliage. Dans les cas de petite variation de cette dimension, la loi de simple proportionnalité se vérifiait aux erreurs d'expérience près; dans les autres cas la relation n'est pas linéaire.

En ce qui concerne le mécanisme de la dissolution, certains auteurs s'étaient empressés d'affirmer à priori qu'il n'y avait « évidemment » que deux éventualités possibles; que les atomes du corps dissous se faufilent dans le réseau du dissolvant entre les atomes de ce dernier, ou bien que chaque fois un atome du corps dissout chasse du réseau un des atomes du dissolvant pour prendre sa place. On devait pouvoir discriminer la réalité en évaluant la densité de l'alliage de 2 manières différentes; d'une part par mesure directe, d'autre part en la calculant à l'aide du nombre d'Avogadro, du poids atomique des métaux, de la nature de la maille et de *ses dimensions supposées uniformes dans toutes les parties du réseau.*

Des expériences faites par Owen et Preston, au moyen d'une technique très originale, très délicate, mais très soignée (utilisation d'une chambre d'ionisation au lieu de films photographiques) sur les solutions d'aluminium dans le cuivre, les bronzes d'aluminium α, semblèrent montrer de façon catégorique que c'est la dernière hypothèse, celle de substitution qui est la bonne.

Mais des mesures de Westgren sur les dissolutions de carbone dans le fer α donnèrent raison, pour ce cas, à la 1re hypothèse, celle d'addition.

Enfin une étude de moi-même sur les solutions d'étain dans le cuivre, les bronzes α, montra qu'aucune de ces deux hypothèses ne peut convenir dans ce cas. Il faut ou bien admettre des substitutions plus compliquées, par complexes d'atomes, ou bien envisager que les mailles du réseau n'ont pas les mêmes dimensions suivant la nature des atomes qu'elles contiennent; le déplacement des lignes du spectre aurait alors une origine purement physique, donc impuissante à donner aucun renseignement sur le mécanisme de la dissolution cristalline.

Mentionnons à ce propos un problème qui a beaucoup attiré l'attention des cristallographes et qui fut soulevé par Tammann en 1919. D'après cet auteur, dans les solutions solides convenable-

ment recuites pour être amenées à l'état d'équilibre structural, les atomes auraient une tendance, dans un réseau quelconque, à se répartir de préférence suivant des dispositions particulièrement stables, qui sont les répartitions régulières. Ces répartitions se montreraient d'une façon particulièrement nettes pour les compositions atomiques en rapport simple. Tammann prétendait avoir démontré ce fait par ses études sur les tensions de dissolution et les limites d'attaques par les réactifs chimiques; nous avons exposé la question dans nos mémoires sur la cémentation métallique. Au point de vue rayons X, on démontre que ces structures devraient se manifester pour ces compositions atomiques simples, par des raies ou des taches supplémentaires dans les spectres, s'ajoutant à celles du réseau primitif. Dans les études des alliages par la méthode des poudres, jamais ces raies n'ont été nettement observées. Il y a 2 ans, Phragmen a mis ce phénomène en évidence dans l'étude des dissolutions cristallines de silicium dans le fer α par des spectrogrammes sur cristaux isolés; à partir de 7 0/0 atomique de Si, la distribution de ces atomes de Si se fait d'une manière symétrique, sans doute par substitution simple, suivant un réseau cubique à faces centrées de dimensions doubles de celles du réseau du fer α.

Nous sommes tout naturellement amenés à nous demander en quoi ces « solutions cristallines régulières » diffèrent d'une combinaison chimique. En métallographie on appelle *pratiquement* combinaison définie une phase dans laquelle les phases voisines ont une solubilité inférieure à celle qui peut être mise en évidence expérimentalement. Pour parler langage de réseaux, dans une combinaison définie parfaite les atomes des deux éléments devraient jouer un rôle absolument spécifique et ne pourraient dans aucune mesure se remplacer mutuellement; dans la solution cristalline parfaite les différents nœuds du réseau pourraient être remplis indifféremment par les atomes des deux éléments. En général nous avons affaire à des cas intermédiaires; les atomes ou complexes d'atomes d'une phase sont sans doute remplaçables jusqu'à un certain point par d'autres atomes ou complexe d'atomes, après quoi elle devient instable et une deuxième phase prend naissance à côté de la première.

Quels sont ces complexes d'atomes et quelles sont les structures de ces phases? C'est ce qu'un certain nombre de physico-chimistes métallographes s'efforce d'établir en rassemblant pour commencer une abondante documentation expérimentale. Avant de songer aux complexes il faut s'attaquer d'abord à l'étude de la structure des phases. Où en est-on dans cette voie?

Dans un petit nombre de cas, on a pu se procurer des cristaux isolés de certaines phases, assez grands pour qu'on puisse obtenir avec eux des photogrammes de Laue et des photogrammes de cristal tournant, (*fig.* 2 et 3, Pl. I et II). Tel fut le cas par exemple de la cémentite où carbure de fer Fe^3C et des bronzes d'aluminium de formule $CuAl^2$ et CuAl. La technique consistait à les orienter par tâtonnement au moyen de photogrammes de Laue suivant un axe de symétrie élevé. Ensuite on prenait un spectrogramme ordinaire

par rotation autour de cet axe. De la sorte on a pu déterminer avec précision le système de symétrie et le nombre d'atomes contenus dans chaque maille du réseau. En principe on devrait avoir ainsi tons les éléments voulus pour déterminer exactement la position des atomes) à l'intérieur de la maille. C'est à ce problème que se sont attelés quelques élèves de Sir William Bragg qui sont des spécialistes en la matière. Mais il se trouve que ces problèmes sont d'une complication inouïe car le nombre d'atomes contenus dans chaque maille est considérablement supérieur à celui qu'on a l'habitude de considérer dans les problèmes que l'on voit habituellement exposés dans les traités.

Par exemple on trouve dans plusieurs catégories d'alliages des mailles cubiques de relativement grande taille analogues à celles dont je vous ai déjà parlé à propos du manganèse. Celles des alliages CuAl contiennent de 49 à 52 atomes, celles des bronzes d'étain δ en contiennent au moins une centaine, ce qui augmente considérablement le nombre des éventualités à envisager ; c'est, comme vous le savez, la méthode d'approximations successives que l'on emploie.

De plus on ne sait pas exactement quel doit être le nombre d'atomes à loger dans la maille car ces phases existent dans tout un intervalle de concentration des constituants. La structure proposée doit être assez souple pour pouvoir se prêter à des modifications rendant compte de ces changements de composition.

Dans d'autres cas plus nombreux l'on n'a pas pu obtenir de cristaux isolés, l'on a pu prendre des spectrogrammes de poudre et déterminer avec un certain degré de probabilité la nature de leur réseau.

C'est ainsi que dans un grand nombre d'alliages il a été trouvé des phases ayant une structure du type dit « hexagonal compact » ; c'est un entrelacement de deux prismes simples à base hexagonale. Dans la figure 4 (Pl. II) on a reproduit côte à côte les photogrammes relatifs à ces divers alliages avec leur désignation en marge. Pour la première fois s'établit ainsi une parenté structurale entre diverses séries d'alliages qui nous ouvre des horizons sur des analogies possibles et des rapprochements de propriétés entre des phases que rien jusqu'ici ne permettait de comparer.

On voit se dessiner une influence possible de la valence des métaux sur les compositions pour lesquelles un réseau de structure déterminée devient stable.

Dans un certain nombre de cas l'on n'a pas réussi (peut-être même pas essayé), d'interpréter le spectrogramme de poudre. On a considéré celui-ci simplement comme un moyen d'analyse qualitative: c'est devenu un précieux auxiliaire pour établir les diagrammes de constitution des alliages en fonction de la température et de la composition.

Comme les travaux de Westgren et Phragmen accompagnent toujours l'étude de questions relatives à la métallurgie pratique, ces auteurs ont étudié plus spécialement les corps risquant de se rencontrer dans les aciers spéciaux. C'est ainsi qu'ils ont étudié



Fig. 5.

Diagrammes thermiques simplifiés des alliages Ag-Zn, AgAl, Ag-Sn et Ag-Sb, montrant le déplacement vers l'argent de la phase de structure hexagonale quand le poids atomique du métal allié augmente (Westgren et Phragmen).

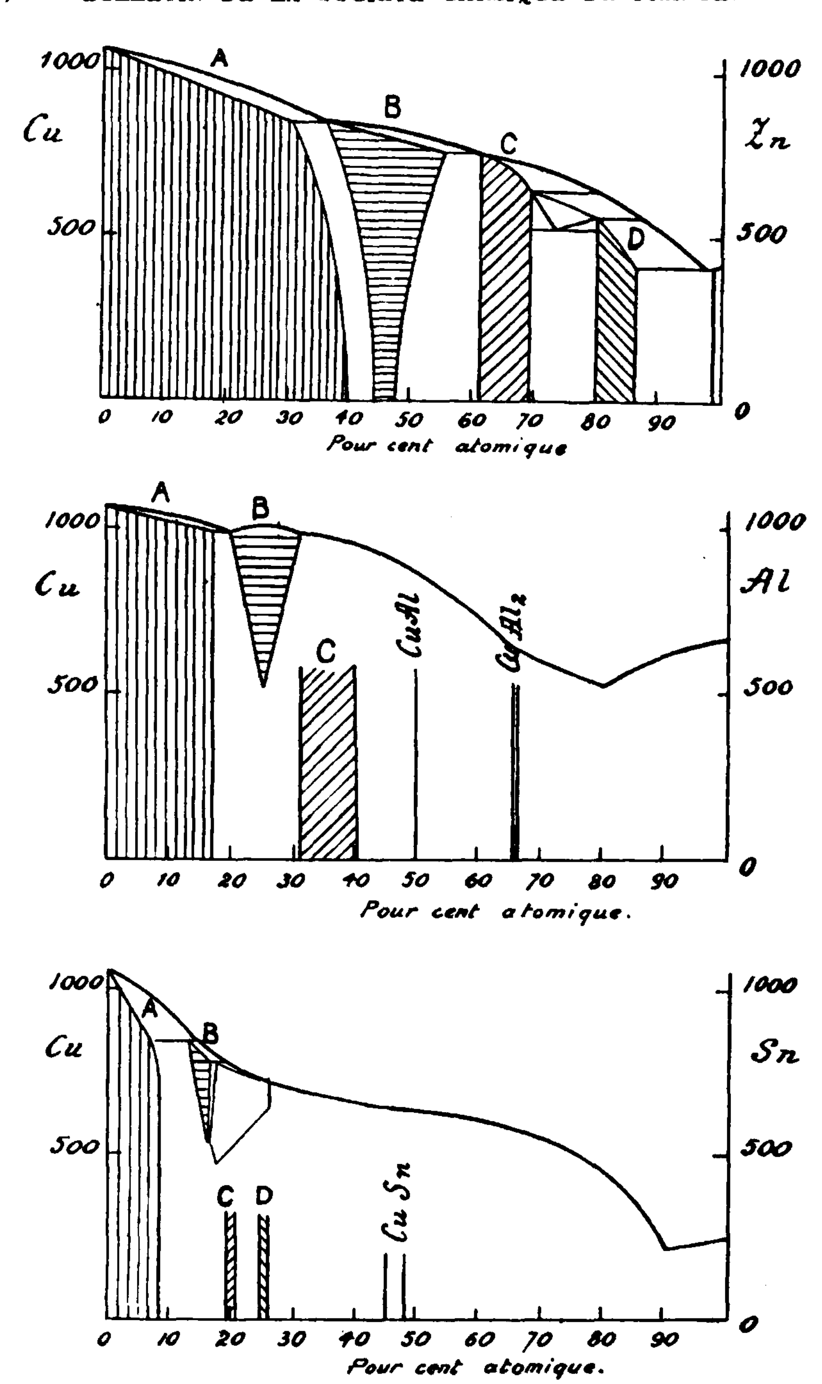


Fig. 6.

Diagrammes thermiques des alliages Cu-Zn, Cu-Al et Cu-Sn, montrant la parenté de distribution des phases analogues; celles-ci sont hachurées de la même manière :

A cubique à faces centrées.
B cubique centrée.
C Cubique à grande maille.
D exagonale compacte (Westgren et Phragmen.)

Fig. 7.

Vue de la chambre photographique pour prendre les spectrogrammes d'après le procédé de Bohlin.

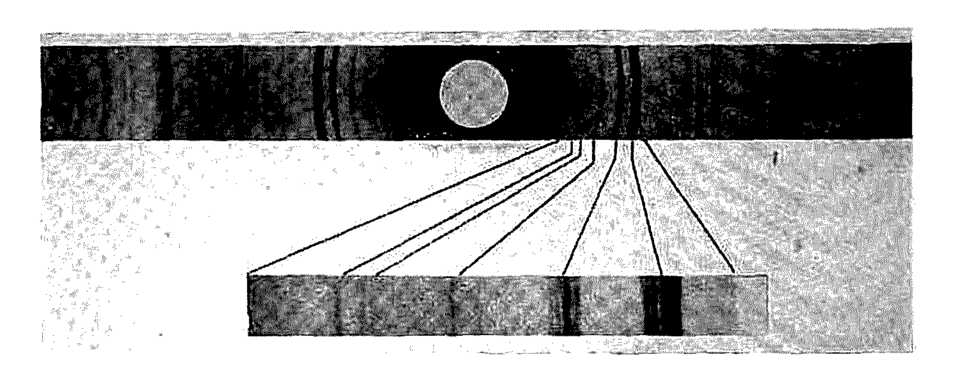


Fig 8.

Comparaison des dispersions obtenues dans les spectres par le procédé ordinaire et par le procédé de Bohlin.

(Westgren et Phragmen).

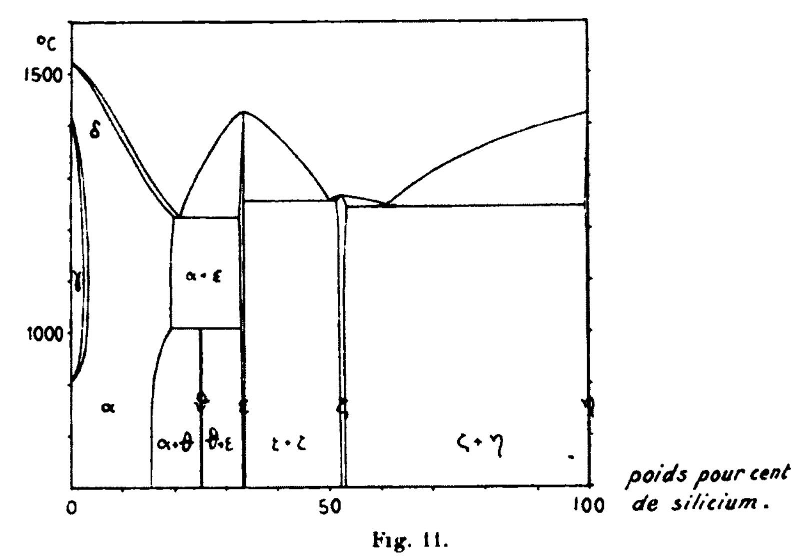


Fig. 11.

Diagramme des alliages fer-silicium, tel qu'il a été établi par Phragmen, pour servir à la lecture des spectrogrammes de la fig. 10.

le système « carbone-tungstène » et « carbone-molybdène » ainsi que « carbone-chrome » et « fer silicium » (*fig*. 9 à 10, Pl. IV et V).

En vous projetant ces photographies (*fig*. 7 et 8, Pl. III). que je considère comme les plus belles parmi les études spectrographiques des alliages, je vous fais remarquer une technique due à Bohlin dans laquelle le film est enroulé sur une circonférence contenant également la surface de l'échantillon d'alliage et la fente du faisceau divergent de rayons X monochromatiques. Cette technique permet un gain intéressant dans l'intensité du faisceau utilisé, par suite d'un effet focal; de plus elle donne une dispersion plus importante dans un certain domaine de déviation. La plus belle illustration des services que rend cette technique est l'établissement du diagramme fer-silicium où les incertitudes relatives aux régions des phases ε, ξ et η est complètement levée.

Influence de la grandeur des cristaux.

Nous allons maintenant passer rapidement en revue un certain nombre de considérations d'un ordre tout à fait différent de celles qui nous ont retenus jusqu'ici et qui étaient la détermination plus ou moins complète de la position des atomes d'un alliage dans la maille d'un réseau.

Lors de la description de la méthode des spectrogrammes de poudres, nous sommes restés intentionnellement imprécis sur les conditions que doivent remplir la grandeur et l'orientation des cris-

taux pour obtenir un spectrogramme de poudres parfait. Ce sont elles qui vont nous retenir maintenant.

Il est bien évident que si la poudre est formée d'un petit nombre de cristaux relativement gros, nous ne pourrons pas dire que ceux-ci sont orientés dans toutes les positions pratiquement possibles. Sur la plaque photographique placée sur le prolongement du faisceau X nous n'obtiendrons pas des cercles mais un certain nombre de petites taches. Si l'on diminue progressivement la taille des cristaux en gardant la même masse de matière, les taches du spectrogramme deviendront de plus en plus nombreuses et se grouperont peu à peu suivant les cercles dont nous parlons. Arrivés à la dimension linéaire d'environ un centième de millimètre pour les cristaux, les taches sont pratiquement groupées suivant une circonférence très régulière et très fine. Si l'on continue à diminuer la taille des cristaux, les circonférences finiront par perdre de leur netteté et par s'élargir ; c'est le phénomène que l'on observe avec les réseaux optiques qui ne comportent pas un nombre suffisant de raies. Cet effet a été décrit par Debye dans une étude des particules colloïdales d'or. Ce phénomène se rencontre souvent dans l'étude des alliages et des métaux. Il est certain d'entre eux qu'il est très difficile de préparer en cristaux de taille convenable. Si on les écrouit par le travail mécanique tout se passe comme si leur surface se recouvrait de ces cristaux très petits qui donnent des raies floues. Si on les recuit, même avec précaution, les cristaux grandissent exagérément. C'est pourquoi vous voyez dans les mémoires que pour obtenir des raies fines, l'on est obligé de réduire ces échantillons en fine limaille et de recuire cette dernière dans le vide ; dans ces conditions les cristaux ne peuvent évidemment pas devenir plus gros que le grain de limaille (qui a été choisi de taille appropriée), et les couches superficielles de petits cristaux sont détruites.

Cette technique a été employée récemment par Becker pour expliquer les variations des propriétés physiques des fils de tungstène après étirage (nous verrons plus loin l'effet exact de l'étirage) et l'influence du recuit qui transforme ces fils en des aggrégats de cristaux relativement gros.

Le mécanisme de la formation de ces très petits cristaux est très intéressant du point de vue théorique. Il a été rencontré dans d'autres chapitres de la physique par Darwin dans la spectrographie des gros cristaux par les rayons X et par Belaiew dans l'étude micrographique des métaux sous de très forts grossissements, 1000 diamètres.

L'orientation des cristaux.

La spectrographie par les rayons X quand elle est appliquée à de gros cristaux consiste essentiellement à mesurer la distance qui sépare les plans réticulaires parallèles entre eux, si l'on a affaire à des cristaux déjà connus mais dont on ignore l'orientation par suite de l'irrégularité de leurs formes extérieures. Les rayons X doivent permettre de rechercher la position des systèmes de plans

PLANCHE IV.

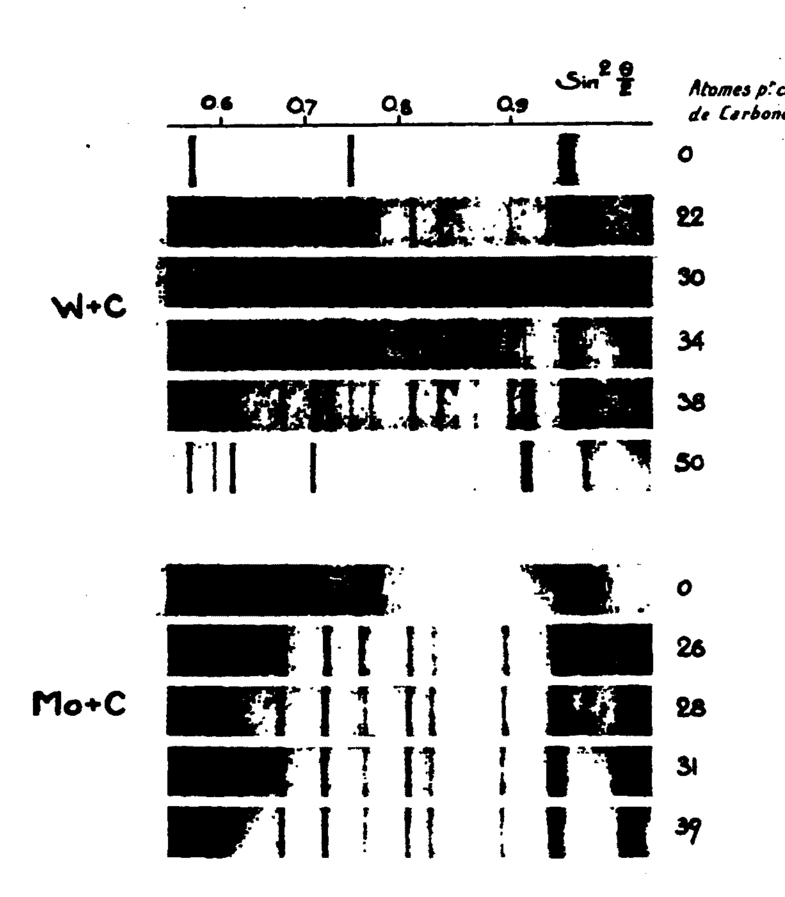


Fig. 9.

Photogrammes des alliages carbone-tungstène et carbone-molybdè (procédé de Bohlin), montrant l'existence d'un carbure de moly dène et de deux carbures de tungstène (Westgren et Phragmen).

PLANCHE V.

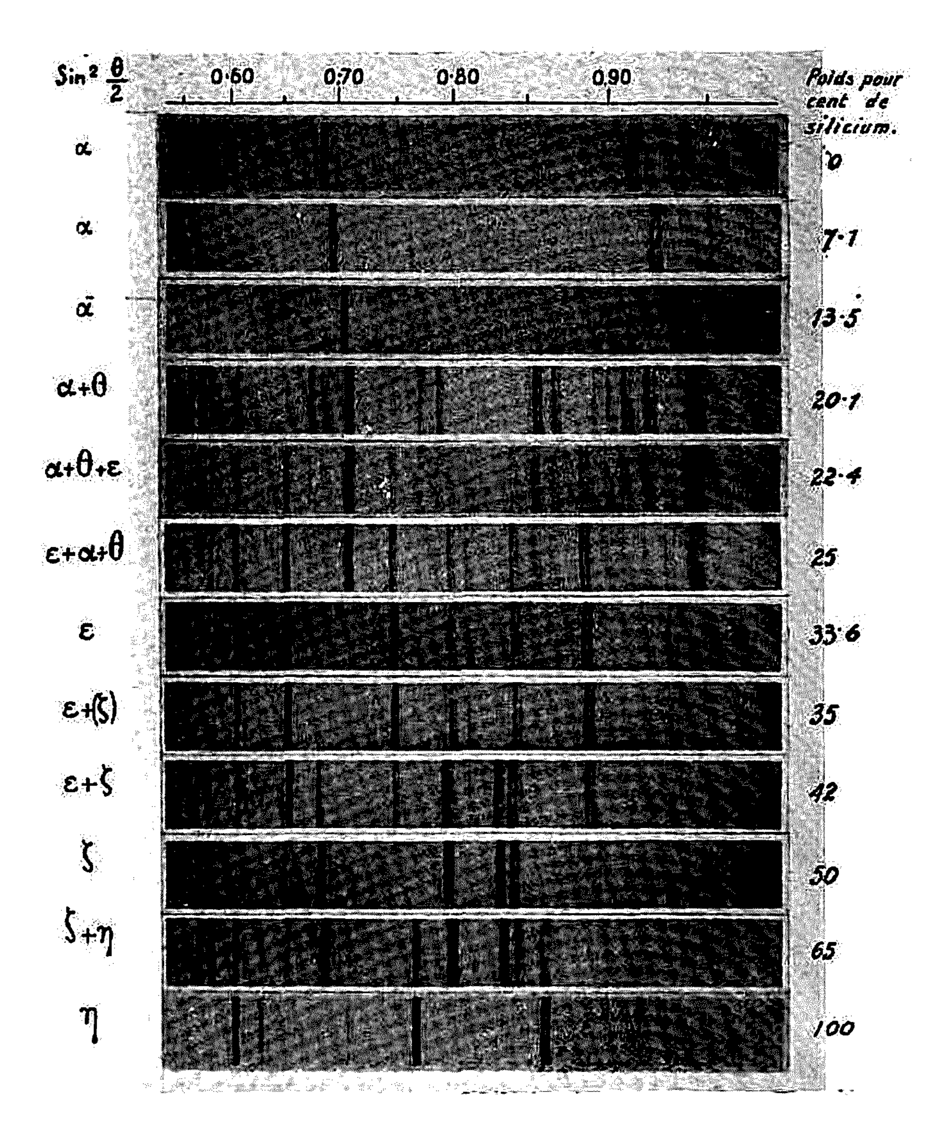


Fig. 10.

Photogrammes, système Bohlin, de la série des alliages fer-silicium, montrant, aux différentes compositions, l'existence des phases indiquées dans le diagramme thermique (Westgren et Phragmen).

réticulaires, douc de déterminer l'orientation du cristal. C'est le problème qui a particulièrement intéressé toute une série de métallographes et de physiciens en Angleterre : Carpenter, Taylor, Muller et Miss Elam.

Ce fut d'abord à propos d'études sur la déformation de cristaux uniques d'aluminium par étirage. Certains de ces expérimentateurs avaient réussi à fabriquer des éprouvettes de traction de 15 cm. de long sur 1 cm. d'épaisseur et constituées par un seul cristal d'aluminium. En soumettant ces éprouvettes unicristallines à des allongements croissants, ils remarquèrent, entre autres phénomènes fort curieux, par des moyens purement géométriques, par comparaison entre des lignes de repère tracées au début de l'expérience sur les faces de l'éprouvette avec l'état dans lequel ils les trouvaient à la lin, que tout se passe comme si la déformation du barreau se produit par glissement suivant une série de plans parallèles dans une direction donnée. Des figures dessinées sur ces plans demeureraient identiques à elles-mêmes après l'allongement. Il était intéressant de savoir si ce plan avait une position fixe dans le réseau du cristal d'aluminium. Par une technique facile à imaginer après ce que nous avons dit il a été montré que ce plan était toujours le même ; c'est celui désigné par la notation (111) dans le langage cristallographique. C'est le plan également incliné sur les trois axes de coordonnées du cristal. Ces expériences spectrographiques permirent de montrer que la déformation ne se produisait par par translation pure mais qu'elle était accompagnée d'une certaine distorsion.

Ce mécanisme de la déformation des cristaux uniques a été également étudié dans les laboratoires de la Générale Electric Compagnie sur des fils de tungstène. Les auteurs ont montré que ces fils étaient constitués par la juxtaposition d'une série de cristaux occupant chacun toute la section du fil. Au moment de l'étirage un cristal se sélectionne spontanément : c'est celui pour lequel le plan cristallographique de glissement est orienté d'une façon convenable. Aussitôt la déformation commencée elle se produit alternativement suivant deux plans de même indice, et au moment de la rupture les extrémités brisées présentent la forme d'un coin.

Miss Elam s'est également préoccupée du problème suivant : étant donné dans un métal pur plusieurs cristaux voisins, de taille suffisante pour être examinés individuellement aux rayons X. Y a-t-il une relation entre l'orientation de ces divers cristaux dans l'espace ? L'étude a porté sur des cristaux bruts de coulée et sur des cristaux recuits après un étirage plus ou moins intense. Les expériences ont toujours conduit à la conclusion qu'il ne semble y avoir aucune relation entre les orientations, comme si les cristallisations s'étaient faites autour de germes absolument indépendants les uns des autres.

Considérons maintenant l'orientation dans des circonstances d'un tout autre ordre. Si de très petits cristaux, ayant la taille convenable pour donner un bon spectrogramme, ne sont pas orientés indifféremment dans toutes les directions, mais groupés plus ou moins régulièrement autour d'une orientation privilégiée, le spectre au lieu d'être une circonférence sera une circonférence

incomplète, une étoile. C'est le phénomène qui a été observé dès 1912 par Maurice de Broglie dans l'étude des feuilles laminées de platine. Le même phénomène s'observe sur des fils étirés. Diverses méthodes permettent de déterminer par les rayons X quelle est cette orientation privilégiée, qu'il s'agisse de fils ou de lames.

Ces travaux ont été faits plus particulièrement par des physiciens allemands, Mark, Polanyi, Weissenberg, Glöcker; elles ont conduit à l'établissement de lois générales dans les cas de réseaux simples: les réseaux cubiques centrés, et à faces centrées, les réseaux prismatiques hexagonaux. Elles se représentent par des figures qui font très bien comprendre le phénomène. Certains axes

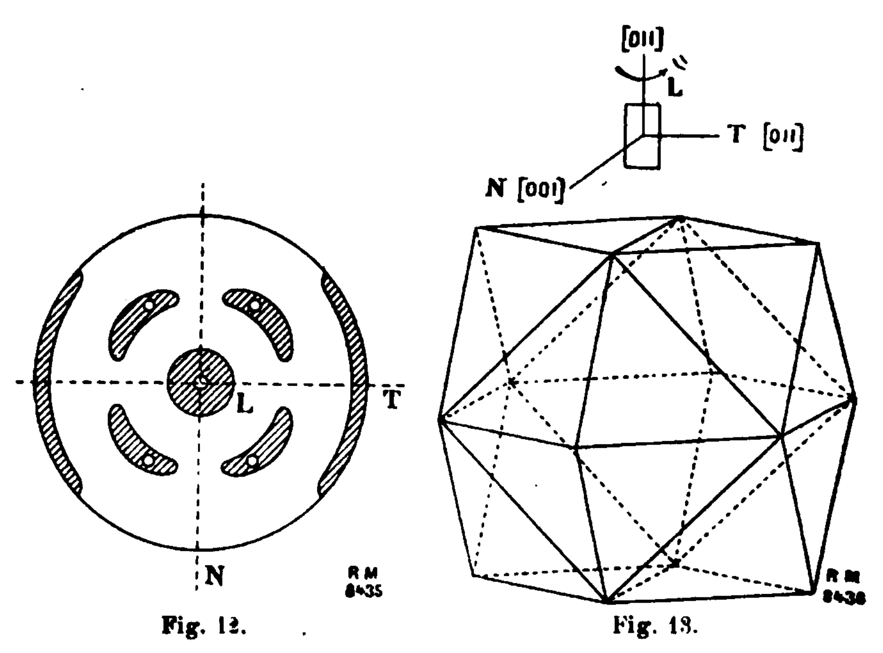


Fig. 12.

Schéma de l'orientation des axes [011] des cristaux de fer dans les feuilles laminées.

Fig. 13.

Vue perspective de l'orientation du dodécaèdre rhomboïdal dans les feuilles de fer laminées.

du cristal ont une prédilection pour s'orienter soit dans l'axe d'étirage, soit dans la direction du laminage. Certains plans se mettent plus facilement que d'autres dans le plan de la feuille laminée. Si l'on recuit ces métaux ainsi déformés il semble aussi y avoir des orientations privilégiées de transition; après recuit complet l'orientation est toujours parfaitement isotrope.

Orientation des dépôts électrolytiques. — Les dépôts électrolytiques de métaux sur électrode plane, semblent à priori, d'après leur mode de formation susceptibles d'avoir une orientation anisotrope de leurs cristaux avec axe de symétrie perpendiculaire à la plaque. Une étude de Bozorth, montre que tel est bien le cas pour le Ni, un peu le Co et Ag; pas le Cu, Zn ni Cd. On pense qu'il faut associer cette orientation avec l'état de contrainte que l'on sait

exister dans les métaux déposés électrolytiquement par suite du départ de l'hydrogène déposé simultanément.

Conclusions.

Au cours de cette conférence je me suis efforcé de faire défiler devant vous les principaux aspects que peut prendre l'étude des métaux et des alliages par les rayons X. J'espère être arrivé à vous faire admirer les superbes travaux d'un certain nombre de mes anciens collègues, travaux beaux par les résultats acquis et beaux par les difficultés techniques vaincues. J'avais l'ambition en rentrant en France de rassembler autour de moi un certain nombre de jeunes collaborateurs afin que la France continue à tenir dans la métallographie la place d'avant-garde que j'avais vu en particulier mon maître lui donner. Mais dans la vie on ne fait pas toujours ce que l'on veut et l'on est subitement guidé dans ses décisions par des considérations d'un ordre imprévu. Si j'ai pu aujourd'hui donner à quelques-uns d'entre vous le désir de se lancer dans cette voie ou d'y envoyer un de ses élèves, un de mes grands désirs sera rempli et j'aurai une raison de plus de me féliciter d'être venu prendre la parole ce soir devant vous. J'ai appris hier avec plaisir que M. Roux, du Conservatoire National des Arts et Métiers, vient de publier, dans le *Bulletin* de la Société d'Encouragement, son premier travail sur la spectrographie des alliages par les rayons X.

BIBLIOGRAPHIE

Arne Westgren et Gösta Phragmen : 1. *Ergänzungsband der Kolloïd, Zeitschrift*, t. **36**, p. 86. — 2. Structure Analogies of alloys, *Archiv. för Matematik, Astronami och Fysik*, t. **19**, B, n° 12, p. 1. — 3. Röntgenanalyse des Chrom-Kohlenstofsystemes, *Kungl. Svenska-Vetenskapsakademies handlingar*, (3), t. **2**, n° 5. — 4. Röntgenanalyse der Systeme Wolfram und Molybdän Kohlenstof, *Zeitschrift fur anorganiche und allgemeine chemie*, t. **156**, p. 27. — 5. The Constitution of the iron silicon alloys, *Iron and Steel Inst.* (2), 1926, p. 397.

Bradley, The allotropy of Manganese, *Phil. Mag.*, 1925, vol. **50**, p. 1018.

Elam, Orientation of crystals, *Phil. Mag.*, 1925, vol. **50**, p. 517.

Richard Bozorth, The orientation of crystal in electrodeposited metals, *Phys. Rev.*, 1925, col. 26 (2), p. 390.

Glöckeh, Les feuilles laminées d'argent, *Zeitschrift fur Physik.*, vol. **31**, 1925, p. 386.

Becker, Kornwachstum und Vergütung in Wolfram drähten, *Zeitschrift fur Physik.*, 1927, vol. **42**, p. 226.

Pour la bibliographie antérieure à 1925, voir H. Weiss, la spectrographie par les rayons X et la métallurgie, *Revu de Métallurgie*, . 1925, **27**, p. 459

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 MAI 1928.

Présidence de M. G. BERTRAND, *ancien président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. André PAULIN, ARDITTI, Constantin KOSSENKO, DUBOURG, ROUIN, TRUCHET, BOISSON, Nicolas KISHNER, Vsevolode ISMAILSKY, Jean MATTI, Dr MEDROVČIĆ, Thomas ILIESCO, Fabien ELGOZY, Louis DAVID, Gabriel ZAKARIAN.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Maurice CHEVRON, 13, rue Erlanger, à Paris, présenté par MM. FOURNEAU et TRÉFOUEL.

M. DELAUNEY, pharmacien des dispensaires de la Ville de Paris, préparateur à la Faculté de Pharmacie, 3, rue de l'Epée-de-Bois, Paris (5e), présenté par MM. HÉRISSEY et BRIDEL.

M. R. BOUVET. ingénieur-chimiste I.C.P., licencié ès sciences, chimiste à la parfumerie Houbigan, 13, boulevard de Courcelles, à Paris, présenté par MM. SANDULESCO et SABETAY.

M. Fernandez Benito ZATARAIN, licencié ès sciences, plaza de la Esperanza nº 3-3º, Santander (Espagne), présenté par MM. G. BERTRAND et R. MARQUIS.

M. Edouard DEHAUSSY, Dr en pharmacie, 66, rue Nationale, à Lille (Nord), présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Essais de classification hélicoïdale des éléments chimiques, de Ch. JANET.

Où en est la chimie industrielle, de A. CHAPLET (*Editeur :* Gauthier-Villars et Cie).

L'exploration par fusées de la très haute atmosphère et la possibilité des voyages interplanétaires, de R. ESNAULT-PELLETERIE.

Les solutions modernes du problème des ordures ménagères, de Paul BERNARD.

Les grandes industries modernes, de Paul de ROUSIERS (*Editeur :* Armand Colin).

Contribution à l'étude de l'argile colloïdale, de A. DEMOLON et G. BARBIER.

Le Philothion, de F. Estradé.

Annaes de Sociedade de pharmacia e chimica de São Paulo.

Contribution à l'étude du cholestérol au point de vue chimique et physiologique, de Stefan Minovici.

Berthelot en la Ciencia y en la Amistad, de Luis A. Bontempi.

Ueber die Iodausscheidung durch Harn und über Kropfprophylaxe mit Meerfischen, de G. Lunde.

Studies on Catalytic Action, de S. Tei et S. Komatsu.

Studies on Proteins, de S. Komatsu et C. Okinaka.

National electrical safety code, édité par le Bureau of Standards.

Atomstruktur und Atombindung, de J. Stark (*Editeur :* A. Seydel, à Berlin).

L'industria chimico-metallurgica del Solfato di Rame, de E. Crivelli (*Editeur :* Ulrico Hoepli, à Milan).

Sur le foisonnement dans l'hydrogène des métaux et alliages contenant un peu d'oxyde.

M. Guichard communique les observations qu'il a faites avec la collaboration de MM. Clausman et Billon et présente les résultats qu'ils ont obtenus dans l'étude de l'oxydation des alliages d'argent et de cuivre.

Ils ont montré l'influence de la température et du temps sur le changement de titre de ces alliages fondus à l'air; ils ont établi l'intérêt qu'il y avait à désoxyder ces alliages à la coulée au point de vue du travail ultérieur de ces alliages. D'autre part ils ont observé que les alliages d'argent et de cuivre et les métaux purs eux-mêmes, additionnés de quelques millièmes d'oxygène, deviennent capables d'un foisonnement important lorsqu'on les chauffe ensuite dans l'hydrogène au-dessous de leur point de fusion; ce foisonnement peut aller jusqu'à l'éclatement du métal et ce phénomène doit jouer un rôle dans la formation de fentes ou de soufflures lors du traitement ou de l'emploi de tels métaux.

SÉANCE DU VENDREDI 8 JUIN 1928.

Présidence de M. G. Urbain, *président*.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Maurice Chevron, Delaunay, R. Bouvet, Fernandez Benito Zatarain, Edouard Dehaussy.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Jean Kranig, laboratoire de chimie minérale à la Sorbonne, présenté par MM. G. Urbain et R. Marquis.

M. Roger Goalard, 19, rue François-Boivin, Paris, 15e, présenté par MM. E. Fourneau et Tiffeneau.

Mlle Brydowna, Dr ès sciences, assistante de la chaire de Chimie organique de l'Institut de chimie de Poznan, Zanek (Pologne), présentée par M. E. Fourneau et M. Tréfouel.

Un pli cacheté (n° 489) a été déposé par M. CAMPARDOU à la date du 2 juin 1928.

Un pli cacheté (n° 490) a été déposé par MM. CAMPARDOU et SÉON, à la date du 7 juin 1928.

M. le Président annonce que M. FIRMINISCH, chef de la maison Naef et Cie, a fait don à la Société chimique d'une somme de 5000 francs ; il remercie M. Firminisch.

M. Charles MOUREU présente à la Société chimique la neuvième édition de ses *Notions fondamentales de Chimie organique*.

La nouvelle édition est notablement plus volumineuse que la précédente.

On y trouvera quatre nouveaux chapitres, ayant trait aux matières odorantes, aux matières sapides, aux substances médicamenteuses, aux substances explosives. Le volume se termine par une table alphabétique des matières, qui comprend plus de trois mille noms.

Sur quelques carbonatocobaltiammines..

M. J. KRANIG présente les résultats qu'il a obtenus dans l'étude de la préparation, de la déshydratation et de la décomposition des carbonatocobaltiammines.

Il a préparé le sulfate de carbonatodécammine découvert par Nortmann et Blasberg et établi sa constitution ; il a trouvé que ce sel est extrêmement instable et donne toujours, par double décomposition, des sels d'autres séries. Dans la série des carbonatopentammines, il a pu préparer le chlorure et l'oxalate qui n'avaient jamais été isolés. Il a également montré que la transformation du nitrate de carbonatopentammine en bromure par double décomposition avec le bromure de potassium, n'est pas quantitative. Enfin il a signalé que le bromure de carbonatopentammine s'obtient facilement par double décomposition du chlorure avec le bromure de potassium.

Application de la méthode polarographique à la détermination du cuivre et du platine dans leurs sels complexes.

Mlle N. DEMASSIEUX et M. J. HEYROVSKY communiquent à la Société le résultat de leurs recherches sur la stabilité relative des sels complexes du platine et du cuivre. Ils ont employé pour cette étude la méthode polarographique dont M. J. Heyrovsky est l'auteur. Ils ont comparé les sels suivants : $(PtCl^4)K^2$, $(PtCl^6)K^2$, $(PtBr^4)K^2$, $(PtBr^6)K^2$. Parmi ces sels $(PtBr^6)K^2$ semble être le plus complexe. $(Pt(CN)^4)K^2$ se présente comme un complexe parfait.

Ils ont aussi comparé le sulfate cuivrique avec divers complexes du même élément et ont pu classer ces sels par l'ordre de complexité croissante : oxalato, tartro, hyposulfito et cyano.

M. G. URBAIN insiste sur le caractère général que présente l'application de la méthode d'Heyrovsky, telle qu'elle a été appliquée par

M[me] Demassieux et M. Heyrovsky à l'étude des complexes minéraux, alors que cette méthode permet de déterminer la stabilité relative des complexes, c'est-à-dire la constante K d'équibre entre l'ion complexe et ses constituants.

Il rappelle à ce sujet la règle d'Abegg d'après laquelle les complexes les moins désintégrés en solution sont approximativement ceux dont les constituants simples présentent les moindres électroaffinités. En dépit des équilibres auxquels il a été fait allusion pins haut, ces complexes ne sont généralement pas stables, et leur métastabilité explique la profusion des complexes dans la chimie de métaux très peu électropositifs tels que le platine ou le cobalt trivalent. De même que d'innombrables composés de la Chimie organique, de tels complexes ne résistent guère tant à l'action de la température qu'à celle du temps.

D'autre part la stabilité apparente de ces complexes à peine désintégrés en solution assure aux métaux enchaînés dans les ions complexes une tension de polarisation fort élevée. Il en résulte que ces métaux acquièrent de la sorte des propriétés qui rappellent celles des métaux alcalins. C'est ainsi que les solutions de platocyanures ne laissent pas déposer de platine par électrolyse ; qu'en présence de cyanures alcalins, le platine métallique se dissout dans les solutions aqueuses avec dégagement d'hydrogène, et que, d'une manière générale, les métaux les moins positifs sont plus attaqués par les acides faibles avec lesquels ils peuvent former des complexes presque parfaits, qu'avec les acides forts avec lesquels ils ne peuvent former que des complexes très imparfaits. De même l'ordre dans lequel les métaux se substituent les uns aux autres en présence de solutions de leurs complexes presque parfaits est généralement l'ordre inverse des substitutions dans les sels simples. Enfin les ions complexes parfaits forment toujours, soit des acides forts, soit des bases fortes.

Sur la formation du chlorocarbonate et du chloroxalate de plomb.

M[me] N. Demassieux expose ses recherches sur l'action des oxalates et des carbonates alcalins sur le chlorure de plomb. Elle a pu obtenir le chlorooxalate et le chlorocarbonate de plomb.

Ces recherches ont été effectuées en se servant de la méthode des conductibilités.

Détermination du réseau cristallin des substances micro-cristallines.

M. G. Allard expose à la Société comment, à partir d'un radiogramme de poudre, on peut déterminer le réseau cristallin d'un composé microcristallin. Après avoir rappelé la méthode de Hull et Davey, il indique une nouvelle méthode qui s'applique particulièrement bien aux cristaux de symétrie peu élevée, et permet ainsi de résoudre de nombreux problèmes que la méthode de Hull laissait indéterminés.

Société chimique de France. — Section de Lille

SÉANCE DU 4 JUIN 1928.

Action de divers composés sur « l'iodure mercurique ».

M. MONTIGNIE signale les réactions obtenues entre HgI^2 et les composés suivants :

Cyanure de potassium. Ferro et ferricyanures de potassium. Sulfate de soude. Azotate d'argent. Arsénite de soude. Hypophosphite de soude. Eau de brome. Zinc. Aluminium.

L'action de la potasse caustique sur l'iodure mercurique dépend essentiellement de la concentration de la solution.

a) A une solution saturée de KOH, si on ajoute des doses croissantes de HgI^2 on obtient toujours le même oxyiodure blanc contenant en moyenne 47,3 0/0 d'iode et répondant probablement à la formule $Hg4I^2.HgOK^2OI$ 0/0 = 47,7. L'auteur dit probablement parce que le composé est très difficile à analyser, étant très instable. Il noircit rapidement à la lumière et la réaction est irréversible.

b) Si on dilue une solution saturée de KOH contenant HgI^2 on obtient des oxyiodures dont la composition diffère avec la quantité de HgI^2 mise en réaction.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 18 MAI 1928.

Présidence de M. GAULT, *président.*

M. CERCHEZ, au nom de M. LOCQUIN et au sien, décrit le mode de préparation de l'isonitrosomalonate d'éthyle et celui de l'*aminomalonate d'éthyle*.

Ce dernier éther, qui n'avait pas encore été obtenu à l'état pur, bout à 116-118° sous 12 mm.; son *oxalate* fond à 138°, son *urée* à 167°, sa *phénylurée* à 116-117°, son *diamide* à 196°.

Il est susceptible de fournir un *dérivé sodé* capable à son tour de réagir normalement sur les iodures et bromures alcooliques pour donner des dérivés de substitution dont la saponification conduit aux *acides α-aminés*. Par contre, les chlorures d'acides ne réagissent pas de la même manière sur le sodamino-malonate : la substitution porte uniquement sur le groupement aminé et l'on obtient ainsi des dérivés *acylés à l'azote*.

Ces divers résultats font l'objet d'une Note récemment parue dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. D'autres seront communiqués prochainement.

Nouveaux résultats de l'application de la méthode de Blanchetière (séparation des dérivés carbaminés), en faveur de la présence possible des 2.5-dioxopipérazines dans quelques protides (fibroïne de soie, laine, fibrine du sang.)

MM. A. Morel et A. Siméon exposent les résultats qu'ils ont obtenus en continuant l'application de la méthode de séparation des aminoacides à l'état de dérivés carbaminés, publiée par Blanchetière (*Soc. chim.*, 1927, *Bull.*, t. **41**, p. 105), aux produits de l'hydrolyse ménagée de quelques protides, dont ils avaient fait connaître une première série à la séance du 16 décembre 1927 (*Soc. chim.*, 1928, *Bull.*, t. **43**, p. 141).

1° Tandis qu'ils ont complété la vérification de la précipitabilité presque totale des dérivés carbaminés de la plupart des aminoacides décrite pour certains d'entre eux par Blanchetière (*loc. cit.*), en obtenant les résultats suivants pour la proportion centésimale de l'azote à l'état de dérivé carbaminé barytique précipitable par l'acétone : glycocolle : 96,9; alanine : 96,9; leucine : 96,0; sérine : 96,6; cystine : 95,3; tyrosine : 96,3; acide glutamique : 97,6; acide aspartiqne : 97,0; lysine : 91,9; arginine : 90,5; histidine : 97,1; proline : 57,0 seulement; ils ont confirmé également, dans les mêmes conditions d'expérience, la non-précipitabilité de la cycloglycylglycine et de l'acide cycloglutamyl-glutamique;

2° Ils ont obtenu les proportions centésimales suivantes de l'azote sous la forme de dérivés non précipitables à l'état de dérivés carbaminés à partir de la fibroïne de soie, de la laine et de la fibrine du sang, hydrolysées avec ménagement par l'acide chlorhydrique dilué, dans des conditions se rapprochant de celles

	I Par 20 p. de HCl à 2 0/0 pendant 6 h.	II Par 20 p. de HCl à 2 0/0 pendant 4 h.	III Par 12 p. de HCl à 2 0/0 pendant 4 h.
Fibroïne de soie hydrolysée à 180°.	17,5	26,1	30,1
	18,7	26,3	31,4
	18,6	25,7	30,8
	21,1	25,9	29,1
Laine purifiée remise par MM. L. Meunier et G. Rey hydrolysée à 180°.	20,8	28,2	33,6
	24,1	28,4	33,4
	22,2	29,5	33,9
	25,0		32,5
Fibrine du sang de bœuf hydrolysée à 180°.	30,8	32,8	40,7
	30,5	33,7	39,5
	31,4	34,2	39,7
		33,9	41,0

réalisées par Abderhaldea dans l'étude que ce chimiste a faite des produits d'hydrolyse partielle de quelques protides, dont il a pu extraire par l'emploi des dissolvants neutres des 2.5-dioxopipérazines en petite quantité. (Abderhalden et collaborateurs : *Zeit. physiol. Ch.*, 1923, 1924, 1925).

Ces résultats leur semblent montrer que dans les produits de l'hydrolyse ménagée de ces protides filamenteux, il y a une proportion importante de l'azote, d'autant plus grande que l'hydrolyse est plus ménagée, qui est à l'état de chaînes ne pouvant pas donner de dérivés carbaminés, caractère que possèdent, mais pas exclusivement, il est vrai, les 2.5-dioxopipérazines.

Sur la condensation de l'isobutanal.

MM. V. Grignard et Iliesco ont repris l'étude de cette condensation qui, jusqu'à présent, malgré des recherches déjà nombreuses, n'a donné que des résultats imprécis :

1° En condensant l'isobutanal, en solution éthérée, à la température de 10°, avec de la potasse ou de la soude à 15 0/0, sous forte agitation, on réalise la superposition de l'aldolisation et de la réaction de Canizzaro-Tischtchenko, c'est-à-dire qu'on obtient l'isobutyrate du triméthyl-2.2.4-pentanediol-1.3 $(C^4H^8O)^3$, $Eb_6 = 101\text{-}105°$: $D^{20}_{20} = 0{,}952$, $n^{20}_D = 1{,}44847$. R[t] 80 0/0.

Le glycol correspondant bout, lui-même, à 234° sous 737 mm., P. F. 50°,5, $D^{15}_{15} = 0{,}937$, $n^{15}_D = 1{,}45127$;

2° En refroidissant la solution éthérée à — 15° et en condensant par de la potasse à 20 0/0, on obtient seulement l'aldol (R[t] 60 0/0) triméthyl-2.2.4-pentanolal-3.1 ; $Eb_{14} = 95\text{-}96°$, $Eb_6 = 79°$; $D^{16}_{16} = 0{,}954$, $n^{16}_D = 1{,}44717$. Par ébullition à la pression ordinaire il se dédouble en isobutanal.

Cet aldol peut être déshydraté par la potasse à 35 0/0 entre 20 et 25° ou par distillation sur l'acide oxalique anhydre (4 0/0). On obtient l'aldéhyde éthylénique correspondant, le triméthyl-2.2.4-penténal-3.1, Eb. = 149-150°, $D^{16}_{16} = 0{,}871$, $n^{16}_D = 1{,}44707$.

Les auteurs continuent l'étude de ces différents corps et de leurs dérivés ainsi que celle de la condensation de l'isobutanal avec d'autres aldéhydes.

Recherches sur les hydrocarbures α-diacétyléniques.

MM. Grignard et Tchéoufaki exposent les points suivants :

1° Ils ont obtenu l'hexine vrai par action du $n\text{-}C^4H^9Br$ sur $CH{\equiv}CMgBr$, préparé d'après Salkind et Rosenfeld. R[t] 39 0/0, à côté de 30 0/0 de décine symétrique provenant du dimagnésien. Ils étudient l'amélioration du rendement en monomagnésien et la généralisation de la méthode ;

2° L'action de l'iode en proportions variables sur le dimagnésien de l'acétylène a donné :

a) $IC{\equiv}CH$, Eb. = 32°.

b) IC≡C-C≡CH, Eb. = 71°, altérable à la lumière, précipite le réactif de Béhal et fixe 2 $HgCl^2$ (R[t] 50 0/0).

c) IC≡C-C≡C-C≡CH, P. F. 52°, très altérable à la lumière et à la chaleur, précipite le réactif argentique et fixe 3 $HgCl^2$.

d) IC≡C-C≡CI, P. F. 105° déc.

e) Il se forme en même temps un dépôt noir qui paraît être du carbone, à la fois microcristallin et amorphe qui résulte peut-être d'une réaction interne du corps IC≡C-C≡C-C≡CMgBr;

3° Le monoiododiacétylène réagit sur Mg dans l'éther; la décomposition de ce magnésien a donné le diacétylène (R[t] 59 0/0);

4° Par action de IC≡C-C≡CH sur C^6H^5-C≡CMgBr on obtient le phényltriacétylène : Eb_{18} = 52°;

5° Les carbures α-diacétyléniques aromatiques s'hydratent par agitation avec de l'eau acidulée en fixant une seule molécule d'eau sur le système conjugué. Ainsi le dimétaxylyldiacétylène a donné $(CH^3)^2$-C^6H^3-CH^2-C≡C-CO-C^6H^3-$(CH^3)^2$ F. 125°;

6° Par hydrogénation du diphénylacétylène en solution éthéro-alcoolique, sur noir de platine oxydé, on obtient deux carbures $C^{16}H^{14}$, le diphényl-butadiène, déjà connu, et le dibenzylacétylène, F. 80°; et un carbure $C^{16}H^{12}$ qui doit être le diphénylbutatriène, C^6H^5-CH=C=C=CH-C^6H^5, Eb_{18} = 185°. L'ozonisation a donné, en effet, 4 fois plus d'aldéhyde benzoïque que d'acide.

MM. A. Morel et P. Sisley faisant suite à leurs recherches sur les azoïques de la fibroïne ont étudié la formation de colorants azoïques à partir de la tyrosine.

Cette substance traitée par l'acide nitreux dans des conditions identiques à celles utilisées pour la diazotation de la fibroïne, fixe une chaîne diazoïque en ortho par rapport à l'OH phénolique. On constate en même temps un dégagement d'azote provenant d'une élimination partielle du groupement aminé aliphatique. La solution diazoïque de tyrosine engendre avec les phénols et les amines des matières colorantes.

Avec le bétanaphtol, les auteurs ont pu isoler deux colorants rouges de solubilité différente dans l'alcool. Le moins soluble et le plus abondant est l'azoïque dérivé de la tyrosine elle-même; le colorant plus soluble dérive de l'acide paraoxyphényllactique provenant de l'action de l'acide nitreux sur le groupement aminé de la tyrosine.

Ces colorants teignent la soie en nuance voisine de celle obtenue avec la fibroïne elle-même, mais la solidité de ces teintures n'est pas comparable à celles que l'on obtient avec la fibroïne. Ce qui semble prouver que dans la réaction de Richard la tyrosine reste bien intimement liée à la fibre et qu'il ne s'agit pas d'une teinture de la fibre avec le colorant obtenu par hydrolyse de la tyrosine.

MODIFICATIONS PROPOSÉES AUX STATUTS [1]

ART. 2. — L'association se compose : de membres d'honneur, de membres titulaires et de donateurs.

Les étrangers peuvent en faire partie.

Pour être membre titulaire il faut :

1° Avoir été présenté par deux membres titulaires de la Société.

2° Avoir obtenu la majorité des suffrages des membres présents à la séance ordinaire qui suit celle où la présentation a eu lieu.

3° Avoir acquitté un droit d'entrée de 20 francs et une cotisation anuuelle fixée à 125 francs au minimum.

La cotisation des membres titulaires peut être rachetée par le versement de la somme de 2.000 francs (soit 16 fois la cotisation).

ART. 3. — L'association est administrée par un Conseil composé des membres du Bureau et de conseillers.

Le Conseil comprend :

1° Un président, nommé pour trois ans et choisi, de préférence, parmi les vices-présidents, actuels ou anciens.

2° Six vice-présidents nommés pour deux ans; le roulement étant établi de telle façon qu'il soit procédé, chaque année, à la nomination de deux de ces vice-présidents.

Les élections pour le renouvellement du Conseil sont faites à l'Assemblée générale.

Elles ont lieu à la majorité relative.

Le vote par correspondance est admis.

En cas d'égalité de suffrages, le membre le plus ancien dans la Société est élu.

ART. 6. — L'Assemblée générale des membres de l'Association se réunit au moins deux fois par an, et chaque fois qu'elle est convoquée par le Conseil d'administration ou sur la demande du quart de ses membres.

ART. 10. — Le fonds de réserve comprend :

. . . .

3° Le capital provenant des libéralités, à moins que l'emploi immédiat n'en ait été autorisé.

ART. 11. — Le fonds de réserve est placé en rentes sur l'Etat ou en obligations de chemins de fer dont le minimum d'intérêt est garanti par l'Etat.

Il peut être également employé à l'acquisition des immeubles nécessaires au but poursuivi par l'Association.

(1) Ces modifications ont été adoptées par l'Assemblée générale du 22 juin 1928.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 70. — Sur l'hydrolyse du sucre par les acides : concentration en ions hydrogène et pouvoir hydrolysant; par H. COLIN et Mlle A. CHAUDUN.

(11.5.1928.)

L'étude des particularités de l'hydrolyse du saccharose par les acides étendus conduit, quel que soit le facteur de variation envisagé, à cette conclusion que le phénomène, très complexe, ne saurait être attribué aux seuls ions hydrogène.

Relativement à la *concentration, a, du sucre cristallisable*, on sait que la vitesse d'inversion croît plus vite ou moins vite que *a* selon que le catalyseur est un acide fort ou un acide faible (1); or, les diverses perturbations dues aux variations de la teneur en sucre ne peuvent agir dans un sens différent sur les ions H suivant que ceux-ci proviennent d'un acide ou d'un autre.

Si l'on considère l'*influence de la dose d'acide* (2), on constate, du moins pour les acides suffisamment dissociés, une divergence appréciable entre le rapport $\frac{V'_0}{V_0}$ des vitesses initiales d'inversion et celui $\frac{\mu'}{\mu}$ des conductibilités électriques ; on peut évidemment expliquer cette divergence en admettant l'existence de forces électriques s'exerçant entre les ions, mais comment le quotient des vitesses pourrait-il l'emporter sur celui des doses d'acide — comme c'est le cas pour HCl, HBr et NO^3H — si les ions H sont les uniques agents de la réaction d'hydrolyse?

La même difficulté se présente si l'on tente d'interpréter l'augmentation de vitesse produite, quel que soit le degré de dissociation du catalyseur, par l'*addition d'un sel neutre d'acide fort sans ion commun avec l'acide.*

Enfin, on ne voit pas comment le rapport de la vitesse à la concentration en sucre cristallisable pourrait varier au cours du phénomène s'il s'agissait d'une réaction monomoléculaire imputable seulement aux ions hydrogène (3).

Cependant, on a signalé que le p_H d'une solution acide se trouve modifié par l'addition de sucre ou d'un sel, celui-ci n'eût-il aucun ion commun avec l'acide. Ces variations, *apparentes ou réelles*, de la concentration en ions hydrogène, telle qu'on la mesure électrométriquement, ne seraient-elles pas l'unique cause des variations de la constante d'hydrolyse avec la concentration du sucre ou du

(1) H. Colin et A. Chaudun, *Bull. Soc. chim.*, 1925, t. 37, p. 1224.
(2) H. Colin et A. Chaudun, *J. Chim. phys.*, 1926, t. 23, p. 808.
(3) H. Colin et A. Chaudun, *C. R.*, 1926, t. 183, p. 1285 et *J. Chim. phys.*, 1927, t. 24, p. 507.

sel? Les choses devraient évidemment être telles si les ions hydrogène étaient les seuls agents efficaces de la réaction.

Soit en effet $\frac{k'a'}{k\,a}$ le rapport des vitesses initiales d'inversion de deux solutions sucrées de concentrations a' et a ($a' > a$) en présence de doses égales d'un même acide; le rapport $\frac{k'}{k}$ est supérieur ou inférieur à l'unité suivant que le catalyseur est plus ou moins dissocié; si l'on admet que le dédoublement du saccharose est le fait des ions hydrogène seulement, on doit avoir :

$$(1) \qquad \frac{k'}{k} = \frac{c'}{c}$$

c' et c étant les concentrations respectives en ions H des deux liqueurs. Mais d'après la définition du p_H, on a :

$$\frac{c'}{c} = \frac{10^{-p'_H}}{10^{-p_H}} = 10^{p_H - p'_H}$$

et la relation (1) peut s'écrire :

$$\frac{k'}{k} = 10^{p_H - p'_H}$$

d'où :

$$(2) \qquad \log \frac{k'}{k} = p_H - p'_H$$

La différence $p_H - p'_H$ doit donc être positive ou négative selon que le rapport $\frac{k'}{k}$ est supérieur ou inférieur à l'unité et la comparaison des deux quantités $\log \frac{k'}{k}$ et $p_H - p'_H$ permettra de dire si la vitesse d'inversion est ou non proportionnelle à la concentration en ions hydrogène.

On trouvera dans le tableau ci-dessous le rapport $\frac{k'}{k}$ des constantes d'hydrolyse de deux liqueurs à 40 gr. et à 5 gr. 0/0 de sucre cristallisable ainsi que le p_H électrométrique de chacune de ces liqueurs; la dose d'acide est, dans tous les cas, environ décinormale :

Nature de l'acide	$\frac{k'}{k}$	p_H	p'_H	$p_H - p_H$	$\log \frac{k'}{k}$
Acide chlorhydrique.	1,58	1,06	1,02	0,04	0,199
— sulfurique.....	1,32	1,21	1,18	0,03	0,121
— oxalique	1,18	1,45	1,42	0,03	0,072
— formique	0,94	2,28	2,27	0,01	$\bar{1}$,973 = — 0,027
— acétique	0,84	2,85	2,83	0,02	$\bar{1}$,903 = — 0,097

On voit que les valeurs de $p_H - p'_H$ sont nettement différentes des logarithmes des rapports $\frac{k'}{k}$ et peuvent même être de signe contraire, comme c'est le cas pour les acides faibles, acide formique et acide acétique.

Il est donc impossible de rapporter aux variations de la concentration en ions hydrogène les variations de la constante d'hydrolyse en fonction de la teneur en sucre.

La conclusion est la même si l'on étudie l'action des sels. Dans les cas où l'on ajoute à un acide un sel d'acide fort sans ion commun avec l'acide, on constate qu'en l'absence de toute réaction entre l'acide et le sel, la vitesse d'hydrolyse est augmentée; d'autre part, le p_H de la solution se trouve modifié, mais sans qu'on puisse apercevoir aucune relation quantitative simple entre la diminution du p_H et l'accroissement de la vitesse d'inversion.

	$\frac{k'}{k}$	$p_H - p'_H$	$\log \frac{k'}{k}$
{ HCl, $n/10$ + KBr, n + sucre 5 0/0	1,87	0,10	0,271
{ HCl, $n/10$ + NO^3K, n + sucre 5 0/0	1,49	0,12	0,174
NO^3H, $n/10$ + KBr, n + sucre 5 0/0	1,85	0,11	0,268
HOOC-COOH, $n/10$ + NaCl, n + sucre 10 0/0	1,98	0,17	0,296
CH^3COOH, $n/10$ + KCl, n + sucre 5 0/0 ...	1,24	0,10	0,093

S'il s'agit d'un sel du catalyseur, les résultats dépendent essentiellement du degré de dissociation de l'acide. Nous avons étudié, en particulier, les systèmes HCl + KCl, $C^6H^5SO^3H + C^6H^5SO^3Na$, $SO^4H^2 + SO^4Na^2$, HOOC-COOH + KOOC-COOK, $CH^3COOH + CH^3COONa$.

Le pouvoir hydrolysant de HCl $n/10$ *augmente* en présence de KCl, n et de KCl, $2n$; en même temps, le p_H *diminue*, mais l'accroissement de la constante d'inversion est nettement supérieur à celui de la concentration en ions hydrogène.

	$\frac{k'}{k}$	$p_H - p'_H$	$\log \frac{k'}{k}$
HCl, $n/10$ + KCl, $n/10$ + saccharose 10 0/0..	1,104	0,02	0,044
HCl, $n/10$ + KCl, n + saccharose 10 0/0.....	1,689	0,11	0,227
HCl, $n/10$ + KCl, $2n$ + saccharose 10 0/0....	2,582	0,22	0,412

Les résultats sont dans le même sens pour le système acide-benzène-sulfonique + benzène-sulfonate de soude, mais les valeurs de $p_H - p'_H$ et celles de $\log \frac{k'}{k}$ sont très voisines.

	$\frac{k'}{k}$	$p_H - p'_H$	$\log \frac{k'}{k}$
$C^6H^5SO^3H$, $n/10$ + $C^6H^5SO^3Na$, $n/10$ + sucre 10 0/0..	1,021	— 0,01	0,009
$C^6H^5SO^3H$, $n/10$ + $C^6H^5SO^3Na$, n + sucre 10..	1,253	0,09	0,097
$C^6H^5SO^3H$, $n/10$ + $C^6H^5SO^3Na$, $2n$ + sucre 10..	1,179	0,11	0,169

S'il s'agit d'acides de force moyenne, acide sulfurique et acide oxalique, le p_H *augmente* avec la concentration du sel; quant au pouvoir hydrolysant, il *diminue* d'abord pour *croître* ensuite lorsque la dose de sel atteint une valeur suffisante.

	$\frac{k'}{k}$	$p_H - p'_H$	$\log \frac{k'}{k}$
SO^4H^2, $n/10$ + SO^4Na^2, $n/10$ + sucre 9 0/0	0,7590	— 0,13	$\overline{1}$,880 = — 0,119
SO^4H^2, $n/10$ + SO^4Na^2, n + sucre 9 0/0	0,4810	— 0,44	$\overline{1}$,683 = — 0,317
SO^4H^2, $n/10$ + SO^4Na^2 $2n$ + sucre 9 0/0	0,4890	— 0,43	$\overline{1}$,688 = — 0,312

	$\frac{k'}{k}$	$p_H - p'_H$	$\log \frac{k'}{k}$
HOOC-COOH, $n/10$ + KOOC-COOK, $n/10$ + sucre 10 0/0	0,0980	— 1,40	$\overline{2}$,992 = — 1,008
HOOC-COOH, $n/10$ + KOOC-COOK, n + sucre 10 0/0	0,0430	— 2,83	$\overline{2}$,637 = — 1,363
HOOC-COOH, $n/10$ + KOOC-COOK, $2n$ + sucre 10 0/0	0,0660	— 3,26	$\overline{2}$,818 = — 1,182

Dans le cas de l'acide acétique, la vitesse d'hydrolyse est d'autant plus faible que la dose d'acétate est plus grande; il en est de même de la concentration en ions H, mais il n'existe nul parallélisme entre les deux variations.

	$\frac{k'}{k}$	$p_H - p'_H$	$\log \frac{k'}{k}$
CH^3COOH, $n/10$ + CH^3COONa, $n/16$ + sucre 5 0/0	0,0384	— 1,63	$\overline{2}$,585 = — 1,415
CH^3COOH, $n/10$ + CH^3COONa, $n/1,6$ + sucre 5 0/0	0,0236	— 2,55	$\overline{2}$,373 = — 1,627
CH^3COOH, $n/10$ + CH^3COONa, $2n/1,6$ + sucre 5 0/0	0,0205	— 3,01	$\overline{2}$,312 = — 1,688

	$\frac{k'}{k}$	$p_H - p'_H$	$\log \frac{k'}{k}$
CH^3COOH, $n/20$ + CH^3COONa, $n/32$ + sucre 5 0/0	0,0343	— 1,51	$\bar{2},535 = -1,465$
CH^3COOH, $n/20$ + CH^3COONa, $n/3,2$ + sucre 5 0/0	0,0129	— 2,50	$\bar{2},111 = -1,889$
CH^3COOH, $n/20$ + CH^3COONa, $2n/3,2$ + sucre 5 0/0	0,0096	— 3,07	$\bar{3},982 = -2,018$

	$\frac{k'}{k}$	$p_H - p'_H$	$\log \frac{k'}{k}$
CH^3COOH, $n/50$ + CH^3COONa, $n/80$ + sucre 5 0/0	0,0362	— 1,38	$\bar{2},559 = -1,411$
CH^3COOH, $n/50$ + CH^3COONa, $n/8$ + sucre 5 0/0	0,0082	— 2,35	$\bar{3},914 = -2,086$
CH^3COOH, $n/50$ + CH^3COONa, $n/4$ + sucre 5 0/0	0,0051	— 2,67	$\bar{3},708 = -2,292$

La conclusion se dégage d'elle-même : quel que soit le facteur de variation envisagé, concentration du sucre ou de l'acide, addition d'un sel neutre, les variations du p_H électrométrique ne sont nullement parallèles aux variations de la vitesse d'inversion; et *s'il est exact que les forces électromotrices des piles de concentration sont rigoureusement proportionnelles à la concentration en ions H des solutions*, l'hydrolyse du saccharose en milieu acide ne saurait être considérée comme une réaction monomoléculaire due aux seuls ions hydrogène.

Il est remarquable que, dans tous les cas où la constante d'hydrolyse varie dans une large mesure, — qu'elle augmente ou qu'elle diminue —, le log. du rapport $\frac{k'}{k}$ est toujours supérieur à $p_H - p'_H$, autrement dit, la variation du pouvoir hydrolysant surpasse celle qu'exigerait sa proportionnalité à la concentration en ions hydrogène.

N° 71. — L'absorption de la lumière violette par les substances organiques (IX); par L. KWIECINSKI et L. MARCHLEWSKI.

(29.3.1928.)

Au cours de nos recherches sur l'absorption des rayons ultra-violets par des substances organiques, nous avons tenu compte surtout des hydrates de carbone, espérant que grâce à l'application de la méthode optique, il nous serait possible d'aboutir à des conclu-

sions décisives. concernant la structure des glucosides. Le fait fondamental en rapport avec ce problème, notamment l'absence de la fonction aldéhydique dans ses dérivés d'hexoses, a été établi par l'un de nous il y a déjà plusieurs années (1).

Toutefois la structure du groupement hydrocarboné lui-même dans la molécule des glucosides est aujourd'hui encore l'objet de discussions, quoi qu'il faille reconnaître que ces temps derniers on a jeté beaucoup de lumière sur cette question compliquée, surtout grâce aux recherches de savants anglais.

Nos recherches sur les propriétés optiques des hydrates de carbone nous ont fait conclure qu'il n'était possible d'obtenir des résultats certains qu'à condition de se servir de produits absolument purs. Il est vrai qu'il est indispensable de satisfaire à cette condition dans toutes les recherches de ce genre, mais c'est précisément lorsqu'il s'agit d'hydrocarbones que les résultats obtenus sont le plus altérés par les moindres traces de substances étrangères.

Cette circonstance a d'autant plus d'importance que la purification des hydrocarbones est loin d'être une tâche facile à accomplir. Nommons à titres d'exemples, le glucose et le galactose, substances pour lesquelles, comme d'autres auteurs, nous avons observé au début une absorption de sélection, après quoi nous nous sommes aperçus qu'elle était attribuable à la présence de quantités minimes de substances étrangères, dont l'élimination se heurte à de sérieuses difficultés. En étudiant le fructose, nous avons observé une bande d'absorption dont l'intensité diminuait cependant à mesure qu'on employait des préparations de plus en plus pures, de sorte qu'il n'est pas possible de se prononcer définitivement sur la qualité de l'absorption du fructose, tant qu'on n'est pas sûr si la cristallisation suffit à écarter toutes les impuretés qu'il contient.

Ainsi que nous l'avions fait au cours de nos recherches précédentes, nous avons appliqué la méthode des secteurs de Hilger et nous avons choisi comme source de lumière ultra-violette une étincelle à haut potentiel entre les électrodes de Jones.

d-Galactose.

Nous avons pris pour point de départ de nos recherches, le galactose tel qu'on le trouve dans le commerce, après l'avoir fait cristalliser dans des solutions alcooliques dont la température était un peu au-dessous de 6°, pour pouvoir nous procurer ainsi des cristaux aussi petits que possible.

Préparation I. — Galactose de Kahlbaum. F. 156-158° C $[\alpha]_D^{20} = 73°,6$.

Concentration $0^{mol},5$ par litre, épaisseur 2 cm. Nous avons procédé aux déterminations en nous servant d'une solution qui manifestait une rotation constante. Dissolvant : l'eau.

(1) *Journ. of the chem. Society of London*, 1893, p. 1137.

Plaque Kw. 29.

α	λ	α	λ		
0.0	»	0.8	2898		
0.1	»	0.9	2860	2510	2378
0.2	4070	1.0	2784	2548	2342
0.3	3275	1.1			»
0.4	3144	1.2			2252
0.5	3038	1.3			2184
0.6	2998	1.4	»	»	»
0.7	2966	1.5	»	»	»

Préparation 2. — Après avoir cristallisé la préparation 1, nous avons obtenu un produit, dont F. 161,5-162°, $[\alpha]^{20}_{D} = 77°,3$.

Concentration : $0^{mol},5$ par litre, $d = 2$ cm.

	Plaque 59	Plaque 60	Valeurs moyennes
α	λ	λ	λ
0.0	»	»	»
0.1	»	»	»
0.2	»	3548	3548
0.3	3240	3238	3239
0.4	3185	3029	3107
0.5	3064	2929	2996
0.6	»	2832	2832
0.7	2722	2748	2735
0.8	2642	2621	2632
0.9	2396	2418	2407
1.0	2371	2388	2379
1.1	2335	2334	2334
1.2	2298	2293	2295

Préparation 3. — Cette préparation a été obtenue avec les eaux-mères de la préparation 6. Les premiers cristaux obtenus de ces eaux-mères étaient cristallisés à 3 reprises dans de l'alcool à 96 0/0. F. 164-161°,5, $[\alpha]^{20}_{D} = 80°,5$.

Concentration : $0^{mol},5$ par litre, $d = 2$ cm.

	Plaque 57 Kw.	Plaque 58 Kw.	Valeurs moyennes
α	λ	λ	λ
0.0	»	»	»
0.1	»	»	»
0.2	3890	3825	3857
0.25	3292	3230	3262
0.30	3180	3100	3140
0.35	3088	3020	3054
0.40	2970	2954	2962
0.45	2856	2888	2871
0.50	2774	2728	2751
0.55	2700	2604	2652
0.60	2584	2478	2530
0.65	2461	2402	2433
0.70	2392	2388	2390
0.75	2363	2366	2365
0.80	2352	»	2352

Il faut attirer l'attention sur le fait que les valeurs λ ne sont pas suffisamment concordantes. Nous les reproduisons cependant, parce qu'il en résulte que ce produit donne encore une bande d'absorption.

Préparation 4. — Galactose G. et R. Fritz-Pezold et Süss.

F. 160-161°. Après 7 cristallisations successives nous avons obtenu un produit dont F. = 164-164°,5 et $[\alpha]_D^{20} = 80°,1$.

Concentration : $0^{mol},5$ par litre, $d = 2$ cm.

	Plaque 41 Kw.	Plaque 42 Kw.	Plaque 43 Kw.	Val. moyennes
α	λ	λ	λ	λ
0.15	»	3960	»	3960
0.20	3448	3450	3554	3484
0.25	3162	3266	3262	3230
0.30	3032	3089	3128	3083
0.40	2872	2882	2899	2884
0.45	2798	2794	2822	2805
0.50	2740	2731	2734	2735
0.55	2666	2621	2648	2645
0.60	2576	2526	2517	2510
0.65	2466	2429	2419	2434
0.70	2406	2391	2382	2393
0.75	2385	2365	2342	2361

Préparation 5. — Galactose G. et R. Fritz-Pezold et Süss.
Cristallisé 8 fois. F. 164,5-105°.
Concentration : $0^{mol},5$ par litre, $d = 2$ cm.

	Plaque 54 Kw.	Plaque 55 Kw.	Valeurs moyennes
α	λ	λ	λ
0.15	3790	»	3790
0.20	3232	3228	3230
0.25	3088	3068	3078
0.30	2968	2940	2954
0.35	2843	2868	2855
0.40	2766	2761	2765
0.45	2686	2671	2678
0.50	2600	2537	2568
0.55	2452	2412	2432
0.60	2380	2367	2373
0.65	2344	2322	2333
0.70	2322	2300	2311
0.75	2297	»	2297

Préparation 6. — Galactose puriss. employé aux expériences d'après Bauer-Merck.

Le produit a été cristallisé 8 fois. F. 165-165°,5, $[\alpha]_D^{20} = 81°,2$. C'est le galactose le plus pur de tous ceux dont nous nous sommes servis. F. s'accorde avec la valeur donnée par Neuberg (165°,5 C), elle est toutefois bien inférieure à celle dont parle Tanret (170-176°). La rotation est la même que celle que mentionne Fernau.

λ	Plaque 51 Kw.	Plaque 62 Kw.	Plaque 63 Kw.	Plaque 64 Kw.	Val. moyennes
0.05	4152	4072	4180	4110	4128
0.10	3363	3342	3515	3329	3388
0.15	3156	3104	3222	3189	3168
0.20	2977	2995	3085	3001	3014
0.25	2829	2861	2886	2887	2866
0 30	2718	2725	2734	2715	2723
0.35	2538	2619	2599	2558	2578
0.40	2446	2473	2471	2462	2463
0.45	2398	2409	2406	2410	2406
0.50	2360	2376	2376	2387	2375
0.55	2332	2236	2347	2350	2341
0.60	2312	2313	2328	2340	2323
0.65	2373	2286	2307	2316	2295
0.70	2218	2262	2282	2304	2274

Il nous faut encore insister sur la circonstance que les valeurs λ dans les 4 déterminations ci-dessus, ainsi que dans certaines autres que nous avons citées auparavant, ne sont pas suffisamment concordantes, ce qui s'explique par les particularités de la méthode appliquée. Dans toutes les expériences au cours desquelles l'absorption augmente très lentement et peu à peu, les différences du degré de noircissement des plaques photographiques ne changent également que très insensiblement, de sorte qu'il est très difficile d'établir à l'œil nu les places où l'intensité du noircissement est la même.

Les diagrammes ci-joints (*fig.* 1) permettent d'observer avec beaucoup de netteté l'influence qu'exercent les substances étrangères mêlées aux préparations. Les préparations moins pures sont en général moins transparentes et la préparation la plus tarée donne une bande d'absorption dans la région λ 3030-2450 avec un maximum voisin de λ 2630.

Plus la purification devient parfaite, plus on voit diminuer l'intensité de la bande d'absorption, toutefois, il est encore possible d'observer des traces de celle-ci pour les préparations 4, 3 et 2, peut-être même pour la préparation la plus pure, en ce sens que dans la région comprise entre 3300 et 2600, la courbe suit un trajet rectiligne, tandis qu'à en juger par son aspect général, il faudrait s'attendre à trouver dans cette région une déviation dans la direction de l'axe des abscisses. Il semble pourtant que même une préparation absolument pure ne pourrait donner une image de l'absorption très différente de celle que nous avons tracée.

On trouvera dans le tableau ci-joint les traits caractéristiques, propres aux différentes préparations de galactose.

Le pouvoir de rotation augmente à mesure que s'élève le point de fusion.

Préparation 1,	F. 156-158° C	....	73°6
—	2, 161-162	....	77,3
	3, 164-164,5	....	80,1
	5, 164-164,5	....	80,5
	6, 165-165,5	....	81,2



d-Galactose
I
II
III (IV)
V
VI
1,50
1,25
1,00
0,75
0,50
0,25
0,00
2100
2500
2900
3300
3700
4100

Fig. 1.

La rotation a été déterminée 6 h. après avoir dissous les préparations dans de l'eau.

Nous avons étudié enfin la question de savoir si le phénomène de la muta-rotation exerçait de l'influence sur l'absorption de la lumière. A cet effet, nous nous sommes servis du galactose le plus pur dont nous disposions (préparation 6).

(2)	(3)	Temps écoulé entre le commencement et la fin de la détermination de la rotation et de l'absorption	$[\alpha]_D^{20}$	Diminution de la valeur $[\alpha]_D^{20}$ pour chaque minute
1		10^m	107.0	2°
2		11	105.0	1,10
3		12	103.9	
4	I	18	100.6	0,60
5	II	21	98.2	0,31
6	III	28	96.4	0,34
7	IV	33	94.6	0,40
8	V	36	93.4	0,27
9	VI	39	92.6	0,25
10	VII	41	92.1	0,32
11	VIII	45	90.8	0,27
12	IX	48	90.0	0,20
13	X	52	89.2	0,12
14	XI	57	88.6	0,25
15	XII	61	87.6	0,15
16	XIII	65	87.0	0,10
17	XIV	69	86.4	0,20
18	XV	73	85 6	0,16
19	XVI	76	85.1	0,09
20		90	83.73	0,06
21		105	82.78	0,05
22		120	82.01	0,02
23		150	81.40	0,001
24		180	81.29	
25		210	81.29	
26		330	81.23	
27		6^h	81.23	
28		7	81.23	
29		8	81.23	
30		9	81.23	
31		24	81.29	

(2) Ordre de succession de déterminations.
(3) Ordre de succession des couples de bandes sur la plaque photographique.

Il nous faut observer que le stade 27 des expériences successives correspond aux premières photographies sur la plaque 62 et que le stade 28 correspond aux dernières. Le stade 29 correspond aux premières photographies sur la plaque 63, tandis que le stade répond aux dernières. Enfin le stade 31 correspond aux premières photographies sur la plaque 64.

Il sera possible de se rendre compte dès maintenant, si la mutarotation a de l'influence sur l'absorption. Nous avons préparé la plaque 62 avec une solution qui manifestait déjà une rotation constante, tandis que pour préparer la plaque 61, on s'était servi d'une liqueur qui, comme le montre le tableau ci-dessus, a fait dévier la rotation de 100°,6 à 85°,6.

Plaque 61		Plaque 62		Déviation		
a		a		a	Å	$[\alpha]_D^{20}$
0.00	»	0.00	»	0.00	»	100°6
0.05	4152	0.05	4072	0.05	+ 80	98,2
0.10	3364	0.10	3312	0.10	+ 46	96,4
0.15	3156	0.15	3104	0.15	+ 52	94,6
0.20	2977	0.20	2995	0.20	— 18	93,4
0.25	2829	0.25	2861	0.25	— 32	92,6
0.30	2718	0.30	2725	0.30	— 07	92,1
0.35	2538	0.35	2619	0.35	— 81	90,8
0.40	2446	0.40	2473	0.40	— 27	90,0
0.45	2398	0.45	2409	0.45	— 11	89,2
0.50	2360	0.50	2376	0.50	— 16	88,6
0.55	2332	0.55	2334	0.55	— 04	87,6
0.60	2312	0.60	2313	0.60	— 01	87,0
0.65	2273	0.65	2286	0.65	— 13	86,4
0.70	2218	0.70	2262	0.70	— 14	85,6

Les données réunies ci-dessus nous permettent de conclure que le galactose à forte rotation (98,2-94°,6) se distingue par la même absorption que le galactose à rotation finale. On observe encore il est vrai certains écarts qui ne dépassent cependant pas les limites des erreurs se produisant au cours des expériences, d'autant plus que certaines substances, parmi lesquelles, il faut ranger le galactose, ne se prêtent pas bien aux recherches exécutées d'après la méthode de Hilger.

d-Glucose.

Préparation 1. — Traubenzucker wasserfrei E. de Haën (garantiert rein Reagenzien).

Propriétés : amollissement à 75° C, F. 132°. Teneur en cendres = 0, $[\alpha]_D^{16}$ après 10' = 98°,7, $[\alpha]_D^{16}$ = après 6 h. = 49°,8.

Absorption de la lumière.

a) Concentration : 0^{mol},5 par litre, *d* = 2 cm.

	Plaque 68 Kw.	Plaque 69 Kw.	Plaque 70 Kw.	Val. moyennes
	λ	λ	λ	λ
0.0	»	»	»	»
0.1	»	»	»	»
0.2	»	4560	4570	4565
0.3	3984	3820	3927	3910
0.4	3476	3420	3471	3459
0.5	3296	3225	3265	3262
0.6	3138	3099	3116	3118
0.7	3062	3044	3057	3054
0.8	»	2958	2993	2975
0.9	»	2896	2915	2905
1.0	»	2780	2747	2763
1.1	»	2619	2612	2630
1.2	»	2529	2511	2520
1.3	»	2458	2475	2466
1.4	»	2430	2429	2430
1.5	»	2404	2410	2407

b) **Concentration $0^{mol},5$ par litre $d = 2$ cm.**

	Plaque 71 Kw.	Plaque 72 Kw.	Plaque 73 Kw.	Val. moyennes
α	λ	λ	λ	λ
0.0	»	»	»	»
0.1	»	»	»	»
0.2	4160	4565	4330	4352
0.3	3837	3850	3855	3847
0.4	3447	3472	3495	3471
0.5	3296	3343	3271	3303
0.6	3170	3180	3170	3173
0.7	3087	3091	3105	3094
0.8	3007	3005	3007	3006
0.9	2935	2946	2938	2940
1.0	2884	2882	2915	2894
1.1	2782	2783	2744	2770
1.2	2631	2611	2599	2615
1.3	2514	2508	2515	2512
1.4	2469	2470	2460	2466
1.5	2445	2427	2426	2433

Valeurs moyennes obtenues de *a* et de *b*.

α	λ	α	λ
0.0	»	0.8	2990
0.1	»	0.9	2922
0.2	4458	1.0	2828
0.3	3878	1.1	2700
0.4	3465	1.2	2568
0.5	3282	1.3	3489
0.6	3145	1.4	2448
0.7	3074	1.5	2420

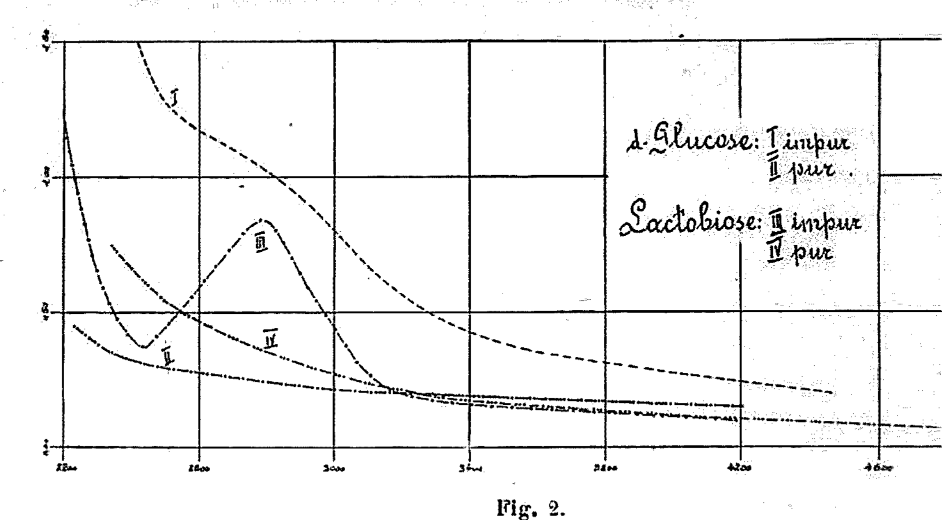


Fig. 2.

Préparation 2. — Le produit indiqué ci-dessus a été cristallisé 6 fois dans de l'alcool à 96 0/0. Propriétés du produit ainsi obtenu : F. 145-145°,5, $[\alpha]_D^{16}$ après 6' = 96°,9, après 6 h. $[\alpha]_D^{16}$ = 52°,4.

a) Concentration : 0^{mol},5 par litre, $d = 2$ cm.

α	Plaque 76 KK. λ	Plaque 77 KK. λ	Valeurs moyennes λ
0.0	»	»	»
0.5	»	»	»
0.10	»	»	»
0.15	4260	4146	4203
0.20	3169	3040	3104
0.25	2754	2725	2739
0.30	2507	2464	2485
0.35	2368	2324	2346
0.40	2297	2255	2276
0.45	»	2231	2231

b) Une autre préparation purifiée de la même façon dont F. = 145°, a permis d'obtenir les valeurs suivantes :

α	Plaque 531 λ	Plaque 532 λ	Plaque 533 λ	Val. moyennes λ
0.0	»	»	»	»
0.5	»	»	»	»
0.10	»	»	»	»
0.15	4200	4170	4210	4193
0.20	2700	2762	2716	2749
0.25	2394	2391	2374	2386
0.30	2305	2308	2305	2306
0.35	2249	2239	2237	2242

Valeurs moyennes obtenues de *a* et de *b*.

α	λ	α	λ
0.0	»	0.25	2739
0.5	»	0.30	2485
0.10	»	0.35	2346
0.15	4203	0.40	2276
0.20	3101	0.45	2231

Il résulte de ce qui précède que le produit 1 moins pur, absorbe les rayons ultra-violets beaucoup plus facilement que le produit 2, qu'il donne une bande d'absorption rudimentaire dans la région 2800 Å, et que la préparation purifiée absorbe en général très faiblement les rayons en question et qu'enfin elle ne manifeste pas la trace d'une bande.

d-Fructose.

Les propriétés du fructose ont été étudiées par différents auteurs, toutefois les résultats auxquels ils aboutissent étaient divergents. F. varie entre 95° et 105°. Jungfleisch et Lefranc ont donné les valeurs les plus basses de F., tandis que nous trouvons la plus élevée chez Wohl.

Voici les points de fusion des préparations que nous avons étudiées :

Préparation	I	99°,5
—	II	96,5
—	III	102,5
—	IV	103,0
—	V	103,5
—	VI	103,5
—	VII	103,5

D'après certains auteurs, la rotation spécifique dépend de la concentration; Ost est cependant d'un autre avis.

Suivant cet auteur $[\alpha]_D^{20} = -92°,96$.

Nous avons observé les rotations spécifiques suivantes sur les préparations que nous avons étudiées.

Nous obtenons des solutions de fructose, en faisant dissoudre des échantillons rapidement pesés, dans des volumes définis d'eau et en ajoutant de l'eau avec une burette graduée à 1/100 cc., pour pouvoir nous procurer des concentrations déterminées.

Préparation 1. — Fructose, Chemisch rein Kahlbaum.

Ce produit contenait 0.12 0/0 de cendres, F.99°,50, $[\alpha]_{20}^{19} = -100°,5$ après 9′ et — 91°,50 après 35′.

a) Concentration : 0^{mol},5 par litre, $d = 2$ cm.

α	Plaque 535 λ	Plaque 540 λ	Valeurs moyennes λ
0.00	»	»	»
0.10	»	»	»
0.20	4495	4455	4475
0.30	3820	3920	3870
0.40	3585	3608	3596
0.50	3370	3400	3385
0.60	3295	3308	3302
0.70	3221	3249	3235
0.80	3178	3169	3174
0.90	3106	3113	3109
1.00	3058	3037	3048
1.10	3019	2994	3006
1.20	2967	2946	2956
1.30	2925 » »	2908, 2481, 2436	2916, 2481, 2436
1.40	2881, 2599, 2407	2879, 3591, 2398	2880, 2595, 2404
1.50	2868, 2699, 2387	2842, 2672, 2364	3855, 2685, 2376

b) Concentration $0^{mol},5$ par litre, $d = 1,0$ cm.

α	Plaque 536 λ	Plaque 537 λ	Valeurs moyennes λ
0.00	»	»	»
0.10	4165	4060	4112
0.20	3540	3495	3518
0.30	3280	3278	3279
0.40	3155	2128	3142
0.50	3068	3047	3058
0.60	2955	2948	2952
0.70	2894, 2553, 2428	2869, 2581, 2413	2881, 2567, 2420
0.80	2824, 2714, 2373	» , » , 2353	2824, 2714, 2363
0.90	» , » , 2327	» , » , 2315	» , » , 2321
1.00	» , » , 2301	» , » , 2295	» , » , 2298
1.10	» , » , 2280	» , » , 2275	» , » , 2278
1.20	» , » , 2254	» , » , »	» , » , 2254

Partant de la supposition que les solutions de fructose se conforment à la loi de Beer, nous pouvons comparer les valeurs *a* et *b*, en doublant la valeur α de la série *b*.

Le tableau suivant nous apprend que les valeurs obtenues de cette façon s'accordent en général bien entre elles.

α	Valeurs moyennes de la série *a* λ	Valeurs moyennes de la série *b* λ	Valeurs moyennes générales λ
0.00	»	»	»
0.10	»	»	»
0.20	4475	4112	4294
0.30	3871	3760	3815
0.40	3596	3518	3557
0.50	3385	3387	3386

	Valeurs moyennes de la série *a*	Valeurs moyennes de la série *b*	Valeurs moyennes générales
α	λ	λ	λ
0.60	3302	3279	3290
0.70	3235	3203	3219
0.80	3174	3142	3158
0.90	3109	3095	3102
1.00	3048	3058	3053
1.10	3006	3010	3008
1.20	2956	2962	2954
1.30	2916, 2481, 2436	2910, 2488, 2460	2913, 2484, 2448
1.40	2880, 2595, 2402	2882, 2567, 2420	2881, 2582, 2411
1.50	2855, 2685, 2376	2855, 2641, 2391	2855, 2663, 2384

C'est d'après ces valeurs moyennes que nous avons tracé le diagramme I (*fig.* 3).

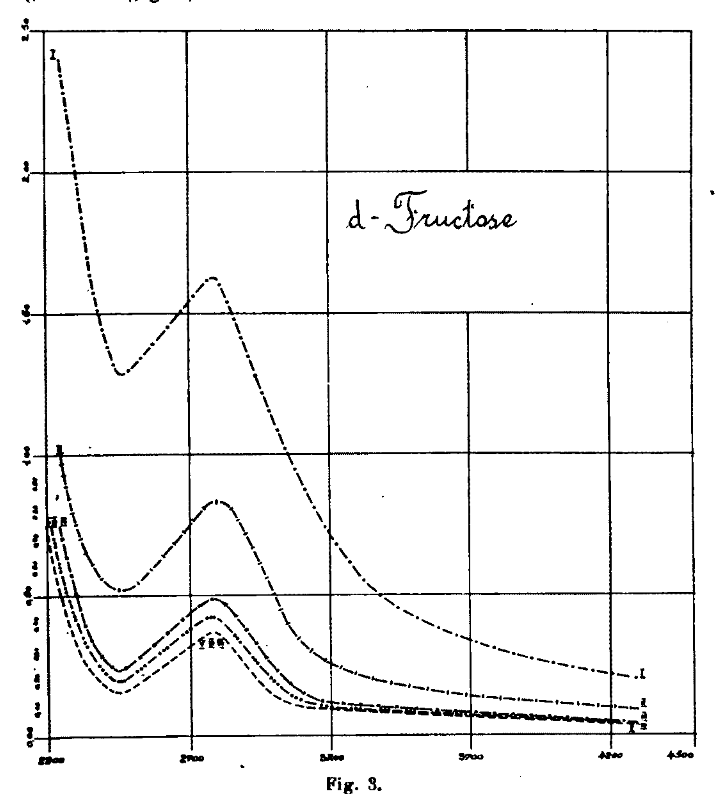


Fig. 3.

Préparation 2. — Le produit nommé ci-dessus était d'abord cristallisé dans de l'alcool à 96 0/0, puis recristallisé six fois dans de l'alcool absolu. La préparation aiusi obtenue était fusible à une température de 96°,5 et ne contenait pas de cendres ; $[\alpha]_D^{20} = -90°,06$.
Concentration ; $0^{mol},5$ par litre, $d = 2$ cm.

	Plaque 545			Plaque 546			Plaque 547		
	λ			λ			λ		
0.00	»			»			»		
0.05	»			»			»		
0.10	4260			4080			4140		
0.15	3700			3580			»		
0.20	3402			3316			3350		
0.25	3328			3310			»		
0.30	3140			3182			3112		
0.35	3078			3082			»		
0.40	3042			3040			3041		
0.45	3026			3010			»		
0.50	3008			2982			2999,	2520,	2449
0.55	2922,	2517,	2444	2963,	2513,	2432	2975,	2561,	2405
0.60	2978,	2561,	2398	2950,	2568,	2391	2952,	2591,	2371
0.65	2950,	2596,	2356	2936,	2590,	2354	2931,	2620,	2336
0.70	2918,	2622,	2328	2918,	2629,	2328	2910,	2650,	2312
0.75	2882,	2652,	2307	2892,	2668,	2303	2884,	2684,	2299
0.80	»,	»,	»	»,	»,	»	2858,	2738,	2288
0.85	»,	»,	»	»,	»,	»	»,	»,	»
0.90	»,	»,	»	»,	»,	»	»,	»,	2269
0.95	»,	»,	»	»,	»,	»	»,	»,	»
1.00	»,	»,	»	»,	»,	»	»,	»,	2250

Valeurs moyennes.

α	λ		
0.00	»		
0.05	»		
0.10	4155		
0.15	3640		
0.20	3354		
0.25	3219		
0.30	3124		
0.35	3080		
0.40	3040		
0.45	3018		
0.50	2997		
0.55	2976,	2538,	2422
0.60	2958,	2578,	2382
0.65	2937,	2606,	2346
0.70	2914,	2638,	2320
0.75	2885,	2672,	2302

α	λ		
0.80	2858,	2738,	2288
0.85	» ,	» ,	»
0.90	» ,	» ,	2269
0.95	» ,	» ,	»
1.00	» ,	» ,	2250

Ces valeurs ont servi à tracer le diagramme II (*fig.* 3).

Préparation 3. — Laevulose crist. Schuchardt. Ce produit connu dans le commerce, fondait à une température de 102°,5 C et contenait 0,09 0/6 de cendres, $[\alpha]_D^{18} = -93°,08$.

Nous avons étudié cette préparation sans la soumettre à n'importe quelle purification.

Concentration : $0^{mol},5$ par litre, $d = 2$ cm.

	Plaque 549			Plaque 550			Plaque 551		
α	λ			λ			λ		
0.00	»			»			»		
0.05	4125			»			4215		
0.10	3228			3260			3320		
0.15	3087			3100			3092		
0.20	3030			3030			3038		
0.25	2990			3001			2998		
0.30	2948,	2551,	2377	2941,	2542,	2368	2954,	2536,	2367
0.35	2916,	2604,	2344	2925,	2610,	2339	2911,	2600,	2341
0.40	2892,	2658,	2327	2890,	2671,	2314	2878,	2657,	2322
0.45	2862,	2708,	2312	2846,	2728,	2306	2840,	2724,	2308
0.50	» ,	» ,	2300	» ,	» ,	2291	» ,	» ,	2293
0.55	» ,	» ,	2286	» ,	» ,	2281	» ,	» ,	2278
0.60	» ,	» ,	2277	» ,	» ,	2266	» ,	» ,	2267
0.65	» ,	» ,	2268	» ,	» ,	2259	» ,	» ,	2257
0.70	» ,	» ,	2259	» ,	» ,	2252	» ,	» ,	2246
0.75	» ,	» ,	2250	» ,	» ,	2240	» ,	» ,	2238

Valeurs moyennes.

α	λ		
0.00	»		
0.05	4170		
0.10	3279		
0.15	3093		
0.20	3033		
0.25	2996		
0.30	2954,	2543,	2371
0.35	2917,	2605,	2341
0.40	2887,	2662,	2321
0.45	2856,	2720,	2309
0.50	» ,	» ,	2295
0.55	» ,	» ,	2282
0.60	» .	» ,	2270
0.66	» ,	» ,	2261
0.70	» ,	» ,	2252
0.75	» ,	» ,	2246

Le diagramme III (*fig.* 3) donne les résultats de nos recherches.

Préparation 4. — Fructose chemisch rein Kahlbaum.

La préparation telle qu'on la trouve dans le commerce a été cristallisée une fois dans de l'alcool. Le produit offre des analogies avec la préparation II, mais il a été moins souvent cristallisé, ce qui n'empêche pas qu'il semble plus pur que le produit 2. Son point de fusion plus élevé atteint 103° et sa rotation spécifique est également plus forte, vu que $[\alpha]_D^{18} = -93°,95$. Cette préparation est en conséquence plus perméable aux rayons ultra-violets que le produit 2. Il en résulte que toutes les préparations du fructose ne résistent pas à une cristallisation plusieurs fois répétée et il paraît douteux qu'il soit possible d'obtenir une préparation de lévulose absolument pure, en appliquant uniquement la méthode de cristallisation.

Concentration : $0^{mol},5$ par litre, $d = 2$ cm.

α	Plaque 542 λ	Plaque 543 λ	Plaque 544 λ	Moyennes λ
0.00	»	»	»	»
0.05	4130	4000	4115	4082
0.10	3273	3193	3111	3192
0.15	3090	3039	3026	3052
0.20	3022	2984	2978	2995
0.25	2971, 2509, 2377	2921, 2512, 2354	2944, 2532, 2363	2945, 2518, **2371**
0.30	2924, 2590, 2328	2880, 2572, 2327	2918, 2605, 2315	2907, 2589, **2323**
0.35	2866, 2684, 2302	2846, 2639, 2302	2891, 2659, 2291	2868, 2661, **2298**
0.40	2277	2277	2275	**2276**
0.45	2262	2259	2262	**2261**
0.50	2254	2246	2251	**2250**
0.55	2248	2238	2242	**2243**
0.60	2236	2230	2238	**2235**
0.65	2230	»	»	**2230**
0.70	2225	»	»	**2225**
0.75	2220	»	»	**2220**

Les valeurs ci-dessus ont servi à tracer le diagramme IV.

Préparation 5. — Laevulose crist. Th. Schuchardt. Ce produit qui s'est montré beaucoup plus pur que la préparation I, a été cristallisé une fois dans de l'alcool à 96 0/0, puis quatre fois dans de l'alcool absolu, F. 103°,5, $[\alpha]_D^{18} = -95°,22$.

La préparation n'était cependant pas complètement privée de cendres, dont elle contenait 0.08 0/0.

Concentration : $0^{mol},5$ par litre, $d = 2$ cm.

Valeurs moyennes (Plaques 552, 553, 554).

α	λ		
0.00	»		
0.05	4003		
0.10	3072		
0.15	2983		
0.20	2931,	2537,	2351
0.25	2892,	2613,	2314
0.30	2857,	2685,	2289
0.35	2819,	2751,	2271
0.40	» ,	» ,	2257
0.45	» ,	» ,	2247
0.50	» ,	» ,	2237
0.55	» ,	» ,	2229
0.60	» ,	» ,	2221
0.65	» ,	» ,	2215
0.70	» ,	» ,	2209
0.75	» ,	» ,	2202

Préparation 6. — Laevulose crist. Th. Schuchardt. La préparation 5 était cristallisée encore une fois dans de l'alcool absolu. F. 103°,5, $[\alpha]_D^{16} = -95°,17$. Teneur en cendres 0,01 0/0.

Concentration : $0^{mol},5$ par litre, $d = 2$ cm.

Valeurs moyennes (Plaques 555, 556, 557).

α	λ		
0.00	»		
0.05	3958		
0.10	3045		
0.15	2976		
0.20	2936,	2531,	2343
0.25	2897,	2614,	2312
0.30	2856,	2693,	2288
0.35	2810,	2759,	2272
0.40	» ,	» ,	2262
0.45	» ,	» ,	2255
0.50	» ,	» ,	2245
0.55	» ,	» ,	2239
0.60	» ,	» ,	2228
0.65	» ,	» ,	2222
0.70	» ,	» ,	2215
0.75	» ,	» ,	2207

Préparation 7. — La préparation 6 était encore cristallisée à trois reprises dans de l'alcool absolu, F. 103°,5, $[\alpha]_D^{18} = -94°,52$. Teneur en cendres = 0.

Concentration : $0^{mol},5$ par litre, $d = 2$ cm.

Valeurs moyennes (Plaques 558, 559, 560).

α			
0.00	»		
0.05	3840		
0.10	3043		
0.15	2978,	2436,	2394
0.20	2937,	2539,	2326
0.25	2896,	2617,	2298
0.30	2853,	2687,	2278
0.35	2796,	2753,	2265
0.40	»,	»,	2254
0.45	»,	»,	2245
0.50	»,	»,	2238
0.55	»,	»,	2230
0.60	»,	»,	2225
0.65	»,	»,	2219
0.70	»,	»,	2214
0.75	»,	»,	2208

On s'aperçoit que les valeurs α et λ, telles qu'elles ont été déterminées par les trois dernières préparations sont très rapprochées et que les diagrammes V, VI et VII sont presque identiques. Il est possible par conséquent que conformément à l'observation de Purvis, le lévulose provoque également une bande d'absorption dont le maximum correspond à λ 2800. Ce résultat ne peut toutefois passer pour absolument certain, car il semble que la cristallisation à elle seule ne saurait garantir la pureté absolue du lévulose. Des recherches ultérieures, entreprises avant tout sur les dérivés les plus proches de ce sucre, pourront peut-être donner une réponse à cette importante question.

Lactobiose (Lactose).

Purvis et dernièrement Niederhoff, ont fait des recherches sur ce sucre, les deux auteurs ont observé ici une absorption de sélection et ont établi que le maximum de la bande correspondait à $\lambda = 28500$ Å.

Déjà en 1923, M. le Dr Moroz a étudié le lactobiose dans notre laboratoire. On n'avait pas observé d'absorption de sélection : des recherches plus récentes ont confirmé du reste le résultat des observations d'alors.

Le lactose, tel qu'on le vend dans le commerce, était cristallisé dans de l'eau à quatre reprises, puis on continuait à le purifier en précipitant le sucre dans la solution aqueuse par de l'alcool absolu.

Le point de fusion de ce produit s'élevait à 204° $[\alpha]_D^{22} = 52°,47$. Pas de composants minéraux.

Dans sa « Chimie de sucres », Lippmann indique F comme égal à 203°,5 et $[\alpha]_D^{20} = 52°,53$.

α étant déterminé dans différents stades de la mutarotation, on ne peut noter de différences plus sérieuses à cette occasion, en dehors d'une augmentation peu sensible de la valeur du coefficient d'extinction vers la fin du phénomène de mutarotation.

Concentration : $0^{mol},2$ par litre, $d = 2$ cm.

	Plaque 709	Plaque 710	Plaque 711	Plaque 712
	10 m.	3 h.	24 h.	28 h.
α	λ	λ	λ	λ
0.00	»	»	»	»
0.05	4825	»	»	»
0.10	3970	4540	4255	4280
0.15	3450	3480	3401	3795
0.20	3169	3250	3194	3339
0.25	3010	3028	3060	3165
0.30	2880	2897	2921	2990
0.35	2782	2799	2823	2884
0.40	2678	2704	2722	2754
0.45	2594	2609	2656	2670
0.50	2520	2538	2562	2526
0.55	2452	2485	2503	2520
0.60	2410	2440	2450	2455
0.65	2380	2397	2404	2400
0.70	2362	2372	2380	2368

Le diagramme ci-joint (p. 734) a été tracé d'après la plaque 712. On n'observe pas d'absorption sélective.

Conclusions.

Le *d*-glucose, le *d*-galactose et le lactobiose ue produisent pas d'absorption de sélection. Dans des solutions aqueuses ils sont un mélange d'antimères privés de groupes aldéhydiques. Cette opinion qui a été émise par l'un de nous en ce qui concerne le glucose d'après nos connaissances de la structure des glucosides, a été combattu au début par E. Fischer qui s'est également rallié à elle dans la suite. On ne saurait il est vrai exclure la possibilité qu'à côté des antimères que produit une configuration différente des carbones initiaux de la chaîne normale des hexoses, une certaine quantité de glucose ne se présentât également sous la forme d'aldéhydes ; toutefois cette quantité doit être tellement minime comparée à celle des autres espèces, que l'influence qu'elle peut exercer sur la lumière ultraviolette ne saurait être prouvée.

En ce qui concerne le lévulose nous ne pouvons pour le moment qu'exprimer la supposition plutôt probable, qu'à côté de deux antimères non cétonées, la solution aqueuse de cette substance contient également un fort pour cent de molécules cétonées.

N° 72. — Sur la déshydratation irréversible de quelques sels hydratés cristallisés (1) ; par M. A. RACOUSINE.

(30.3.1928.)

La déshydratation des sels possédant de l'eau de cristallisatioa est considérée comme un exemple typique de dissociation thermique, à laquelle la règle des phases peut être strictement appliquée, parce qu'elle présente un phénomène d'équilibre hétérogène. Les cas du sel Glauber et du carbonate de soude sont considérés comme étant surtout caractéristiques et la tension de vapeur des hydrates cristallisés est nommée tension de dissociation.

En 1926, en partant de considérations pratiques. je me suis borué à l'étude de la déshydratation du borax, du carbonate de sodium et du sel Glauber (2) avec l'intention : 1° d'élaborer des méthodes de déshydratation de ces sels à bas prix, et 2° d'étudier les conditions du transport et de la conservation des anhydrides obtenus. D'après les données expérimentales ci-dessous on verra facilement qu'elles présentent aussi un grand intérêt théorique.

Borax. — Les cristaux de borax peuvent être conservés à l'air sans altération un temps indéfini. Si l'on chauffe le sel à l'étuve (matière 1,1083 gr.) il se forme un pentahydrate comme il fallait l'attendre, et la transformation s'achève déjà au bout d'une heure :

Temps	Perte	
	gr	
1 heure	0,2706	
2 heures	0,0080	
3 —	0,0018	
4 —	0,0000	
En somme..............	0,2804	25.3 0/0 ; 5^mol^,28

La formation du pentahydrate est irréversible et le produit (« borax en croûte ») est si stable à l'air, que même pendant une conservation prolongée il absorbe l'eau en faible quantité, ce qu'on voit d'après les expérieuces :

Durée de l'expérience	Augmentation de poids	
	gr	0/0
7 jours...............	0,0110	2.40
21 —	0,0110	2.62

(1) Communiqué à la séance de la Section Chimique de la Société des Amateurs d'Histoire Naturelle, de l'Anthropologie et de l'Ethnologie à Moscou, 10 mars 1927.

(2) *Zeit. f. angew. Chem.*, 1926, t. 39, p. 1345-1348.

(3) *Rapports sur les trav. chim.-techniques dans la Répub.* (russe), 1924, t. 12, p. 52-54.

La déshydratation suivante, d'après les données de Racousine et Nesmejanoff (3), est :

An-dessous de 140°	3^mol,17 sont perdus
140-180°	traces
180-200°	0^mol,11 sont perdus

En somme, avec les 5,38 mol. éliminées à 98-8,96 mol.; cela veut dire qu'entre 140 et 200° la formation du monohydrate a lieu. L'expérience (matière 0^gr,1129) a montré que cette étape de la déshydratation est aussi irréversible, parce que le monohydrate seulement après une conservation prolongée à l'air absorbe une quantité minime d'eau :

Durée de l'expérience	Augmentation de poids gr	0/0
21 jours	0,0034	3
75 —	0,0058	5

La dernière molécule d'eau est éliminée au rouge; au-dessous de 340° 25 0/0 mol. sont éliminées. La formation de l'anhydride moutre quelque reversibilité, qui s'exprime en chiffres suivants : (anhydride 0^gr,2301) :

	gr	0/0
21 jours	0,0296	11.93
75 —	0,0344	15.60

Ces résultats nous montrent avec quelle vitesse minime s'effectue l'hydratation de l'anhydride du borax; le monohydrate et le pentahydrate possèdent une vitesse encore moindre, ce qui est très remarquable et paraît être caractéristique pour l'hydratation de certains sels déshydratés. Dans notre cas il est facile de calculer que par exemple l'hydratation du pentahydrate procède avec une vitesse 46872 fois environ moindre que la déshydratation du décahydrate. Je cite cet exemple, car on croit habituellement que les hydrates intermédiaires absorbent l'eau aisément ayant la tendance à se transformer en hydrates supérieurs.

Sel de Glauber. — Dès 1844, Mitscherlich a reconnu que la tension de vapeur d'eau de cristallisation du sel Glauber est moindre que la tension de vapeur de l'eau pure (4); dans la différence de ces deux grandeurs il voyait une mesure de l'affinité chimique entre l'eau de cristallisation et l'anhydride du sel. Comparativement aux autres hydrates cristallisés le sel Glauber possède une assez grande tension de vapeur et conformément à cela son efflorescence est rapide : d'après les observations de Racousine et Brodski (5) les cristaux de sel Glauber se changent en anhydride pendant

(4) E. Mitscherlich, *Lehrb. d. Chem.*, 4 Aufl., p. 565.
(5) *Zeit. f. angew. Chem.*, 1927, t. 40, p. 110-115.

6 jours de conservation à l'air. Il est remarquable : 1° qu'à l'aide d'un courant d'air froid la transformation peut être terminée déjà au bout de 8-9 heures, et 2° que la déshydratation est irréversible ce que prouvent les chiffres suivants :

Le sel Glauber.	0gr,8930 en 6 jours a perdu 0gr,5472 ; 55.67 0/0 : 9mol,96
L'anhydride ...	0,3994 en 10 jours augmente de poids 0

Il est naturel, qu'en chauffant, par exemple à l'étuve (98°) jusqu'à ce que le poids soit demeuré constant, la déshydratation soit terminée en un temps très court :

Epreuve 0gr,7958 ; 2 h. 1/2 ; pertes 0gr,4448 ; 55.90 0/0 ; 10 mol.

Ces résultats sont frappants et inattendus : non seulement l'équilibre hétérogène est absent en ce cas, mais encore nous observons un phénomène qui apparaît être paradoxal. Le sel Glauber anhydre, qu'on tient pour un dessiccatif, contrairement au sel cristallisé, ne change pas à l'air. Mais, si on se rappelle que dans la nature on rencontre des gisements de thénardite et qu'à Carabougase ils sont situés auprès des gisements mêmes de mirabilite, on comprend que c'est l'ordre naturel. Ce phénomène s'explique facilement par l'irréversibilité de l'efflorescence, parce que si elle a lieu à la température ambiante, l'hydratation de l'anhydride peut s'accomplir seulement s'il survient un refroidissement. Cependant l'intervalle de température dans lequel l'efflorescence se produit ne nous est pas connu et ainsi il nous est difficile de reproduire les conditions nécessaires pour hydrater l'anhydride. Il est évident que cela a le caractère d'une règle, ce que nous allons voir tout de suite.

Carbonate de sodium. — Les irrégularités qu'introduit dans la règle des phases un exemple classique comme celui du carbonate de sodium présente encore un plus grand intérêt. A l'air ce sel se transforme lentement en dihydrate stable, comme il a été montré par Racousine et Brodski (5) et comme on peut le voir d'après les chiffres suivants (matière 1gr,018) :

Durée de l'expérience	Pertes gr	0/0	mol
21 jours	0,3948	38.78	6,31
45 —	0,5689	51.63	8,19
60 —	0,5689	51.63	8,19

La stabilité du dihydrate à l'air et l'irréversibilité de la déshydratation est claire d'après les chiffres ci-dessus. Il est évident que la déshydratation du carbonate de sodium à l'air est exprimée par l'équation suivante :

$$Na^2CO^3.10H^2O = Na^2CO^3.2H^2O + 8H^2O$$

Il est évident qu'en chauffant le sel, par exemple à l'étuve (98°), la déshydratation procède très vite et jusqu'à la formation de l'anhydride, comme on peut le voir d'après les chiffres suivants :

Matière 1,0035; 3 heures, pertes 0,6221 gr.; 62,8 0/0, 9,99 mol.

Pendant la conservation à l'air l'anhydride obtenu (matière 1gr,0107) se comporte de la manière suivante :

Durée de l'expérience	Pertes gr	0/0	mol
21 jours	0,0470	4.65	0,74
45 —	0,0534	5.28	0,84
60 —	0,0595	5.88	0,99

Nous voyons que l'hydratation de l'anhydride a lieu seulement jusqu'à la formation du monohydrate qui apparaît être un orthocarbonate de sodium, ce qui s'explique par l'équation :

$$Na^2CO^3 + H^2O = Na^2CO^3.H^2O = Na^2H^2CO^4$$

L'existence du dihydrate indiqué se trouve en accord avec les données thermochimiques de Thomsen (6) et l'efflorescence facile du carbonate de sodium et du sel de Glauber est d'accord avec les observations tensimétriques de Lescœur (7). Les données des mêmes auteurs (7 et 8) confirment aussi les propriétés du borax, décrit ci-dessus.

Conclusion. — Les phénomènes décrits nous mènent aux conclusions suivantes. La règle des phases peut être appliquée seulement à tels hydrates cristallisés, qui éprouvent réellement une dissociation thermique, ce qu'il faut prouver chaque fois. Il faut connaître chaque fois la quantité d'eau constitutive, parce que seulement en ce cas on peut savoir dans quelle direction doit procéder la dissociation, la décomposition, etc.

En tous cas il faut avouer qu'à présent parmi les chimistes l'unanimité manque encore sur la question de savoir si la réaction de déshydratation représente une réaction de dissociation ou de décomposition. Landolt et Börnstein dans leur « Physikalisch-chemische-Tabellen » suivent le dernier point de vue. Les discussions à propos de cette question empêchent de s'orienter dans la littérature chimique.

Le travail est poursuivi avec les sels hydratés cristallisés suivants : les sulfates de magnésium et de zinc, de nickel et de cobalt, de cuivre et aussi avec les aluns.

(6) *Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. 18, p. 1; Landolt-Börnstein, 1912, 896.

(7) Lescœur, *C. R.*, t. 103, p. 1260; Lescœur, 1886 (Cit. de M. le Prof. P. P. Fedotjew dans la Monogr. Carabougase. Petrog. 1922, chap. 8, p. 107).

(8) *Ann. chim. phys.* (7), 1896 t. 9, p. 543; *Zeit. f. physik. Chem.*, 1888, t. 2, p. 761.

N° 73 à 75. — Sur le foisonnement dans l'hydrogène des alliages d'argent et de cuivre oxydés; par MM. GUICHARD, CLAUSMANN, BILLON.

(15.5.1928.)

On sait que l'oxyde de cuivre est soluble dans le cuivre métallique fondu. Afin de voir dans quelle mesure cette solubilité subsiste dans les alliages de cuivre et d'argent, nous avons oxydé des échantillons de tels alliages, soit en les fondant au contact de l'air, soit mieux en les additionnant d'oxyde de cuivre. Après solidification, les alliages polis et non attaqués montrent l'oxyde cuivreux, en quantité variable, réparti assez irrégulièrement.

C'est au cours du dosage de l'oxygène, fait par réduction dans l'hydrogène, que l'on peut observer le foisonnement du métal.

En effet si l'on chauffe dans un courant d'hydrogène, un alliage d'argent et de cuivre plus ou moins oxydé, on observe si l'on *atteint le point de fusion*, une agitation du métal, un dégagement de bulles qui le soulèvent et projettent, en tous sens, de nombreux globules que l'on retrouve adhérant aux parois du vase où se fait la fusion.

Si l'on maintient l'alliage *au-dessous* de son point de fusion, il se produit une perte de poids progressive, en même temps qu'un accroissement du volume.

Après solidification d'un alliage dans l'hydrogène, une nouvelle fusion faite dans l'hydrogène ne donne plus lieu à aucune projection ni à aucun foisonnement.

Pour étudier le phénomène de projection, on peut recueillir et peser séparément le métal qui a été projeté en globules, et celui qui a été fondu sur place et déterminer ainsi approximativement l'influence de la teneur en oxygène sur l'intensité du phénomène.

Ainsi, un alliage à 700 millièmes d'argent et un alliage à 727 millièmes, donnent à diverses teneurs en oxygène, les nombres suivants :

Titre de l'alliage en argent, pour 1000	700			727	
Durée du chauffage à 700° dans l'hydrogène, sans fusion	0 h	66 h	100 h	0 h	16 h
Oxygène contenu pour 1000	0,7	»	0,18	»	»
Métal projeté par fusion dans l'hydrogène, pour 1000	22	3	2,3	24,5	7,5

On peut donc conclure que l'importance du phénomène de projection croît avec la teneur en oxygène de l'alliage.

D'autre part, si l'alliage est maintenu dans l'hydrogène *au-dessous de son point de fusion*, nous avons dit qu'il peut être le siège d'un *gonflement* lorsqu'il renferme de l'oxyde : ce gonflement peut

s'accompagner de fentes plus ou moins importantes qui le pénètrent. Ainsi, un cylindre d'alliage à 700 millièmes d'argent, maintenu vers 700°, pendant 100 heures, qui contenait au début 0,77 0/00 d'oxygène, n'en contient plus que 0,18 et son diamètre s'est accru de 10 0/0.

Un autre facteur que l'oxygène contenu intervient pour régler le foisonnement ; en effet, la variation de volume croît avec la teneur en argent, même si l'alliage le plus riche en argent est moins oxydé ; la résistance mécanique du métal paraît donc être ici un facteur essentiel.

Le tableau suivant donne les résultats sur quatre alliages d'argent et cuivre fondus avec excès d'oxyde de cuivre, vers 1200° et coulés en petits lingots cylindriques ; ils doivent être saturés d'oxydule à cette température. Dans le n° 4, tout le cuivre est à l'état d'oxyde.

	1	2	3	4
O dosé par fusion dans H p. 1000.	5,7	4,9	2,8	2,6
Ag avant fusion dans H — .	831,5	904	966,5	982
Perte de poids à 700° dans H, sans fusion :				
en 15 heures p. 1000.........	2	2,6	0,8	0,4
en 30 heures —	2,9	3,4	1,7	1,2
Augmentation de volume dans ces conditions :				
en 15 heures p. 100..........	10	18	11,5	27,7
eu 30 heures —	12,7	22,9	44,6	éclaté

On voit que pour l'argent 4, renfermant de l'oxyde de cuivre, mais ne contenant pas de cuivre métal, le foisonnement va jusqu'à la dislocation complète de l'alliage. La figure 1 (Pl. I) montre en grandeur naturelle l'accroissement de diamètre des échantillons 1, 2, 3, 4 et d'un cinquième, analogue au n° 4, par rapport au diamètre primitif n° 0.

Le cuivre métallique oxydé partiellement donne lieu également au foisonnement dans les mêmes conditions (n° 6) (morceau prismatique).

La forme des échantillons a une influence sur leur résistance au foisonnement, nous avons observé que les échantillons cylindriques de cuivre oxydé se fendent moins profondément que les prismes.

Nous avons enfin vérifié que ni le cuivre, ni l'argent, ni les alliages de ces métaux ne présentent ces phénomènes *lorsqu'ils sont exempts d'oxydes, ils ne changent alors ni d'aspect, ni de dimension.*

L'exam n mé allographique de ces alliages s fa t ém

après attaque au perchlorure de fer, soit plus simplement, par polissage, sans attaque. L'oxyde cuivreux se montre sous forme de petits cristaux durs, en relief sur l'alliage, irrégulièrement répartis, lorsque l'alliage a été coulé en lingotière, c'est-à-dire refroidi rapidement. Par refroidissement lent ou recuit, l'oxyde présente des formes cristallines plus nettes et une orientation qui reproduit ce que l'on observe dans le cuivre oxydé.

Les photographies ci-contre (Pl. II et III) montrent l'aspect des échantillons du tableau précédent au grossissement 80. L'attaque au perchlorure donne les fig. 1 A, 2 A, 3 A, 4 A; pur polissage sans attaque, on obtient les fig. 1 B, 2 B, 3 B, 4B où l'oxyde apparaît encore plus nettement.

La quantité d'oxyde présent dans les échantillons saturés à une même température décroît visiblement avec la teneur en argent; c'est là un point que nous pensons pouvoir préciser ultérieurement.

Les fig. 1C, 2C se rapportent à des échantillons dont la masse n'a pas été entièrement pénétrée par l'hydrogène; la métallographie prise en coupe, à la limite de la pénétration par l'hydrogène, montre, dans la partie supérieure, les cristaux d'oxyde non réduits et, dans la partie inférieure des cavités produites par la réduction des cristaux d'oxyde. La partie oxydée étant plus dure que le reste se trouve en saillie après le polissage et il est difficile d'obtenir que la région désoxydée reste dans le même plan; elle se creuse toujours un peu d'où une certaine difficulté de mise au point dans la région frontière.

Lorsque l'alliage est assez riche en argent, la réduction pénètre plus rapidement jusqu'au centre de l'échantillon, les cavités se réunissent et produisent des fentes qui traversent toute la photographie comme on le voit (*fig.* 3C et 4C).

Une seule et même cause nous paraît rendre compte de ce foisonnement des alliages ou métaux oxydés, chauffés dans l'hydrogène, au-dessous du point de fusion, et des projections qui se produisent au moment de la fusion elle-même.

L'hydrogène diffuse à travers nos alliages ou métaux oxydés. Rencontrant alors les cristaux d'oxydule de cuivre, l'hydrogène les réduit en libérant du cuivre et formant de l'eau.

Cette eau diffuse en sens inverse, vers l'extérieur, avec une vitesse très réduite par rapport à celle de l'hydrogène. Dans l'alliage chauffé un certain temps, tous les petits cristaux d'oxyde de cuivre sont donc remplacés par autant de petites bulles de vapeur fortement comprimées; le foisonnement montre que la résistance mécanique du métal ne suffit pas à contenir la pression de la vapeur d'eau qui peut aller jusqu'à provoquer un véritable éclatement du métal. Au point de fusion, les bulles de vapeur d'eau s'échappent violemment et produisent les projections de métal que nous avons décrites.

Un calcul approché montre que si un cristal d'oxyde cuivreux est transformé, sans changement de volume en cuivre métallique et vapeur d'eau, la pression résultante en ce point, à 900°, est de l'ordre de 6.000 atmosphères. En réalité, une pression aussi élevée n'est pas atteinte parce qu'une partie de la vapeur d'eau traverse

PLANCHE I.

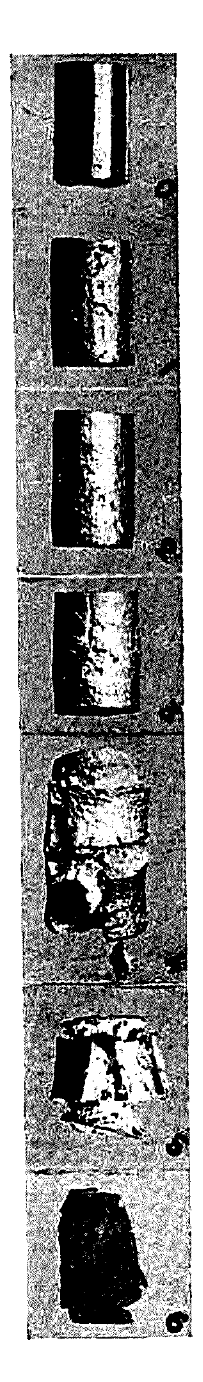


Fig. 1.

PLANCHE II.

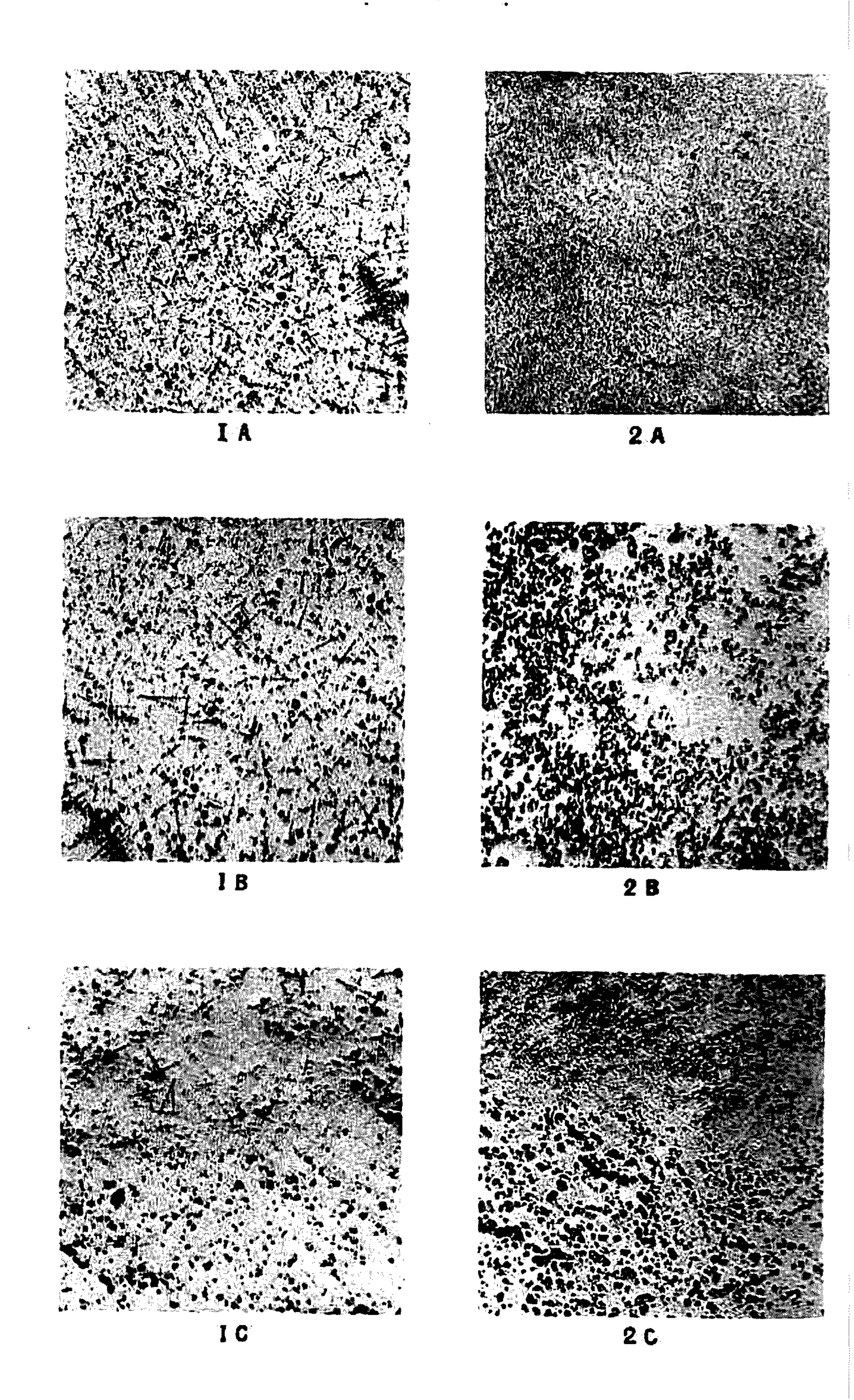
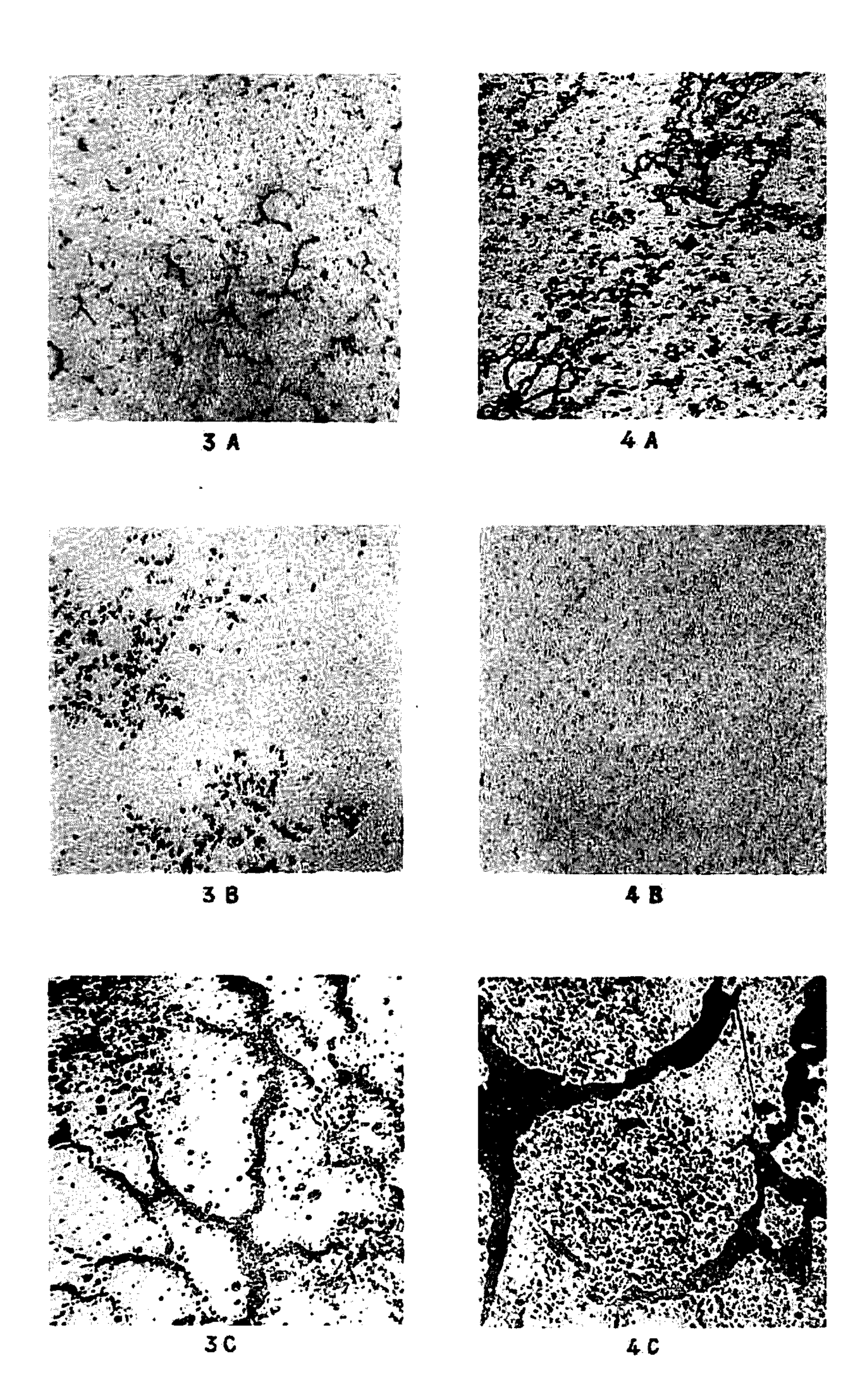


PLANCHE III.



le métal et s'échappe, ainsi que le montre la perte de poids que nous avons indiquée.

Le foisonnement que nous venons de décrire de l'argent du cuivre et de leurs alliages contenant de l'oxyde cuivreux n'est pas sans doute spécial à ces métaux, nous pensons le rencontrer sur d'autres métaux contenant un oxyde réductible par l'hydrogène.

La perméabilité des métaux par l'hydrogène a fait l'objet de divers travaux et on s'en est servi pour expliquer la formation de certaines soufflures du fer chauffé dans un foyer contenant du gaz hydrogène (1), mais la pression qui peut résulter du passage de l'hydrogène de l'extérieur dans une cavité préexistante du métal ne peut acquérir une valeur élevée. Le mécanisme que nous admettons, faisant intervenir la compression considérable due à la formation de vapeur d'eau, peut apporter également l'explication de la formation de soufflures dans les métaux contenant, sous une forme quelconque, un oxyde réductible, et soumis à l'action des gaz d'un foyer contenant de l'hydrogène. Ici les pressions atteintes pouvant être élevées, les conséquences d'une telle action peuvent sans doute produire parfois des effets très fâcheux ; ceci conduit à attirer une fois de plus l'attention sur la nécessité de ne pas faire subir de traitements thermiques à des métaux pouvant contenir plus ou moins d'oxyde.

Une antre conséquence de ces expériences est que le *dosage de l'oxygène dans les alliages d'argent et de cuivre ne peut être correctement effectué* que si l'on prend certaines précautions ; chauffant l'alliage au point de fusion pour transformer tout l'oxygène qu'il renferme en vapeur d'eau, il faut éviter toute perte de globules d'argent projetés. Ou réussit bien le dosage de l'oxygène en plaçant l'alliage dans un petit tube de silice muni à ses deux extrémités de tampons d'amiante, ce petit tube étant pesé avant et après la fusion du métal, la fusion étant réalisée dans un courant d'hydrogène. On peut aussi faire la fusion de l'alliage dans un petit ballon de silice pesé avec son contenu avant et après fusion dans l'hydrogène. On prolonge dans tous les cas l'action de l'hydrogène jusqu'à poids constant. A titre d'exemple, voici les résultats d'une expérience sur un alliage d'argent-cuivre oxydé :

	Poids successifs
	gr
Poids initial	4.7148
Après 1 heure de fusion dans H	4,7075
— 2 heures —	4,7013
— 3 — —	4,7013
D'où une perte de poids de	0,0135 ou 2,8 0/00

correspondant à l'oxygène enlevé par l'hydrogène. Remarquons que, suivant le tableau donné plus haut, le même alliage chauffé dans le même gaz, sans fusion ne perd, en 30 heures, que 1,7 0/00 (2).

(1) Cailletet, *C. R.*, 1864, 1865, 1868.

(2) *Travail poursuivi au laboratoire de la Monnaie de Paris.*

N° 74. — Sur la variation du titre des alliages d'argent et cuivre fondus au contact de l'air ; par MM. GUICHARD, CLAUSMANN et BILLON.

(15.5.1928.)

Il est admis en fonderie, que les alliages d'argent et de cuivre maintenus fondus à l'air augmentent de titre, par suite de l'oxydation progressive du cuivre.

Nos expériences établissent que cette conclusion n'est pas générale et que le *sens de la variation du titre dépend de la température.*

a) Un alliage à 721 millièmes d'argent maintenu fondu près de son point de fusion, *vers 1000°* pendant deux heures, a *augmenté de titre* ; il donne pour divers points du culot 735 à 744 millièmes.

b) Un autre alliage, à 706 millièmes d'argent, maintenu au contact de l'air pendant trois heures, *vers 1300°*, subit un *abaissement* progressif du titre, allant jusqu'à 702 millièmes.

De même, un troisième, à 721 millièmes, chauffé de *1300 à 1400°* dans un courant d'air, *baisse de titre* en une heure, jusqu'à 715 millièmes. Un sublimé recueilli au-dessus de cet alliage renferme 920 millièmes d'argent.

On voit donc que vers 1000°, le titre en argent s'élève, et que vers 1300°, le titre en argent s'abaisse.

Il est clair que deux influences contraires interviennent l'une, la disparition du cuivre par oxydation, phénomène qui n'atteint pas l'argent, l'autre, la volatilisation qui agit plus sur l'argent que sur le cuivre.

A 1000° la volatilisation de l'argent est faible, l'oxydation du cuivre peut déjà être assez active. A 1300°, la volatilisation de l'argent est déjà rapide, tandis que l'oxydation du cuivre, toutes conditions égales, n'est pas plus rapide qu'à 1000° attendu qu'elle est réglée surtout par la surface de contact entre l'alliage et l'atmosphère.

Entre ces deux températures, le titre des alliages change peu ; en effet, un alliage d'argent chauffé durant 3 heures au contact de l'air, à 1100°, a conservé le titre de 895 millièmes qu'il avait au début.

Il s'est éliminé dans cette expérience proportionnellement autant de cuivre par oxydation que d'argent par volatilisation et c'est cette compensation qui assure la permanence du titre (1).

N° 75. — Sur la désoxydation des fontes d'argent ; par MM. GUICHARD, CLAUSMANN et BILLON.

(15.5.1928.)

La fusion des alliages d'argent et cuivre et leur coulée se fait d'ordinaire sans addition de désoxydants ; on se borne à protéger les fontes par du charbon pulvérisé.

(1) *Travail poursuivi au laboratoire de la Monnaie de Paris.*

Cependant comme le travail ultérieur des lames d'argent-cuivre exige de nombreux recuits, on pouvait se demander si la désoxydation, par exemple au moyen d'un peu de phosphure de cuivre ne rendrait pas le travail plus facile et plus économique. Cette question se trouve résolue par les expériences suivantes :

On a fondu 500 grammes d'argent-cuivre à 680 millièmes de trois façons différentes. A, en creuset ouvert, sans protection; B, en creuset ouvert, avec une couche de charbon ; C, de même que B, et en désoxydant à la coulée, par 0^{gr},5 de phosphure de cuivre.

Les lames de 9 mm. d'épaisseur initiale ont été passées au laminoir, dans les mêmes conditions, sans aucun recuit. La lame A s'est fendue à la 5e passe, à l'épaisseur de 4 mm ; la lame B s'est fendue à la 8e passe, à l'épaisseur de 2^{mm},2 ; la lame C ne s'est pas fendue à la 11e passe, à l'épaisseur de 1^{mm},1.

Sur de l'argent à 835 millièmes, l'expérience conduite de même a donné les résultats suivants :

La lame A s'est fendue à la 3e passe, à l'épaisseur de 3 mm.

La lame B s'est fendue à la 7e passe, à l'épaisseur de 1^{mm},5.

La lame C ne s'est pas fendue à la 11e passe, à l'épaisseur de 1 mm.

Enfin pour confirmer encore l'oxydation progressive de l'alliage maintenu fondu à l'air, et la possibilité de le désoxyder ensuite, nous avons coulé 500 gr. d'alliage à 835 millièmes, en quatre fractions de la même fusion ; pour le premier quart, la fonte était protégée par du charbon pulvérisé et le creuset couvert ; pour le deuxième quart, le charbon était supprimé et le creuset découvert quelques minutes ; le troisième quart a été coulé après avoir laissé agir l'air pendant 25 minutes ; enfin le dernier quart a été coulé après addition de 0^{gr},150 de phosphure de cuivre.

Au laminage, les lames 1 et 4, qui avaient été l'une protégée contre l'oxydation, l'autre oxydée puis désoxydée au phosphure, se comportent bien, de 9 mm. d'épaisseur jusqu'à 0^{mm},5 ; la 4e lame est la plus belle ; quant aux lames 2 et 3, plus ou moins oxydées, elles se sont fendues au laminage avant d'atteindre cette épaisseur.

Il paraît donc clair que l'addition de phosphure de cuivre à la dose d'un millième améliore les qualités des alliages d'argent et cuivre en détruisant l'effet fâcheux produit par la présence d'oxygène dans le métal. Une telle addition permet de diminuer le nombre des recuits au laminage. Ces conclusions ont été confirmées aux ateliers de la Monnaie de Paris sur des quantités d'alliage beaucoup plus importantes.

Dans la fabrication des alliages monétaires, il y a lieu, bien entendu, de tenir compte de la petite variation de titre produite par l'addition du cuivre contenu dans le phosphure de cuivre ajouté (1).

(1) *Travail poursuivi au laboratoire de la Monnaie de Paris.*

N° 76. — Etude du sulfate d'uranyle; par A. COLANI.

(7.5.1928.)

Au cours de ce travail j'ai étudié la solubilité du sulfate d'uranyle dans les mélanges d'eau et d'acide sulfurique ainsi que les équilibres qui se forment dans les solutions entre le sulfate d'uranyle et les sulfates alcalins.

Système sulfate d'uranyle, acide sulfurique, eau à 25°. — En faisant cristalliser le sulfate d'uranyle dans les mélanges d'eau et d'acide sulfurique, on a obtenu un certain nombre de corps dont la formation dépend essentiellement de la concentration de la liqueur en acide sulfurique.

L'hydrate $UO^2SO^4,3H^2O$ se forme par cristallisation du sulfate dans l'eau ou dans les solutions sulfuriques très étendues. On n'admet plus aujourd'hui l'existence de l'hydrate à $3,5H^2O$. L'hydrate à $1H^2O$ a été obtenu par Lescœur (1) en ajoutant à une solution aqueuse saturée de sulfate d'uranyle son volume d'acide sulfurique concentré; l'hydrate à $1H^2O$ moins soluble précipite. Schultz-Sellack (2), évaporant la solution de sulfate d'uranyle ordinaire dans l'acide sulfurique concentré, a obtenu le sel anhydre; en faisant cristalliser le même sulfate ordinaire dans l'acide non complètement concentré, il prépara le corps $UO^2SO^4.H^2SO^4$, corps déjà obtenu par Péligot (3) en faisant cristalliser le sulfate dans l'acide concentré. Wyrouboff (4), en ajoutant à une solution aqueuse de sulfate d'uranyle neutre 5 molécules de H^2SO^4 et en concentrant à 60°, fit cristalliser le sulfate acide $2UO^2SO^4.H^2SO^4,5H^2O$. Enfin Berzelius (5) aurait obtenu différents sels acides que Péligot ne put reproduire.

Il m'a semblé que l'étude par la méthode des solubilités du système sulfate d'uranyle, acide sulfurique, eau, à 25°, devait coordonner tous ces résultats et indiquer les corps qui existent réellement. Malheureusement, pour les raisons énoncées ci-dessous, on est ici dans un des rares cas limites où cette méthode ne donne pas des résultats bien précis. 1° J'ai constamment opéré en dissolvant à chaud dans les mélanges d'eau et d'acide sulfurique du sulfate d'uranyle anhydre (employé anhydre pour ne pas diluer l'acide sulfurique, surtout aux fortes concentrations). Or certains de ces mélanges peuvent dissoudre, même à froid, des quantités très considérables de sulfate d'uranyle et restent ensuite très longtemps, plusieurs mois parfois, en sursaturation; l'état d'équilibre peut donc être très difficile à obtenir; 2° on ne peut déterminer directement la composition des phases solides, car les cristaux (souvent des bouillies cristallines épaisses) ne peuvent être ni séparés convenablement de la solution, souvent très visqueuse, qui

(1) Lescœur, *Ann. Chim. Phys.* (7), 1895, t. 4, p. 213 et 231.
(2) Schultz-Sellack, *D. ch. G.*, 1871, t. 4, p. 13.
(3) Péligot, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1884, t. 12, p. 549.
(4) Wyrouboff, *Bull. Soc. min.*, 1909, t. 32, p. 351.
(5) Berzelius, *Jahr. Ber*, 1843, t. 22, p. 122.

les imprègne, ni séchés à l'air. J'ai dû avoir recours à la méthode des restes : les phases solides étaient essorées à la trompe, sur plaque de porcelaine, dans un appareil de Tassilly (6), en opérant dans l'air sec; sans cette précaution le produit aurait absorbé de l'humidité de l'air, ce qui suffit pour enlever ici toute précision à la méthode. On pesait ensuite rapidement les phases solides en flacons bouchés. Une grave cause d'erreur dans la détermination des phases solides est due à ce que les droites, qui par leurs intersections doivent déterminer les compositions des phases solides, se coupent ici suivant des angles très aigus, laissant ainsi beaucoup d'incertitude sur les coordonnées de leur point d'intersection. Même pour la branche de courbe correspondant à la phase solide

UO^2SO^4	H^2SO^4 libre	Phases solides
61,18	0, ←	
58,96	1,64	
47,96	10,56	UO^2SO^4, $3H^2O$
30,03	25,42	
28,65	26,99 ←	
27,25	28,00	
24,79	30,53	
17,03	40,19	UO^2SO^4, $2H^2O$
15,77	43,45	
15,86	45,22	
17,74	47,75 ←	
16,00	49,86	
12,13	53,32	
6,62	59,83	$(UO^2SO^4)^2$, H^2SO^4, $5H^2O$
4,69	63,82	
3,81	67,40	
4,70	70,70	
7,09	72,49 ←	
6,74	75,33	
10,72	74,81	UO^2SO^4, H^2SO^4, $2H^2O$
16,90	71,14	
19,10	69,18	
19,65	68,93 ←	
17,76	71,52	
11,37	78,78	UO^2SO^4, H^2SO^4, $0,5H^2O$
7,81	82,86	
3,77	89,62 ←	

(6) Tassilly, *Ann. Chim. Phys.* (7), 1899, t. 17, p. 39 et *Thèse*, Paris 1898, p. 3.

$2(UO^2SO^4).H^2SO^4,5H^2O$, la droite joignant le point figuratif de $2(UO^2SO^4).H^2SO^4,5H^2O$ au point figuratif de $UO^2SO^4.H^2O$ vient couper cette branche de courbe à peu près en son milieu, ce qui rend illusoire toute détermination de cette phase solide par la méthode des restes; j'ai adopté pour sa composition celle indiquée par Wyrouboff, mais mes résultats n'excluent pas la possibilité de l'existence du sel à 1 H^2O.

Le tableau suivant résume l'ensemble de mes déterminations; tous les résultats y sont exprimés en grammes pour 100 gr. de solution. Il faut entendre ici par H^2SO^4 libre l'acide libre ou combiné à UO^2SO^4, à l'exclusion de celui combiné à UO^2 pour former UO^2SO^4 (Voir tableau page 755).

Pour la détermination des phases solides par la méthode des restes, il est préférable de prendre pour axes de coordonnées UO^3 et SO^3 total.

La solubilité trouvée du sulfate d'uranyle dans l'eau pure peut être exprimée sous la forme suivante : 1 partie de sel à $3H^2O$ se dissout à 25° dans 0,42 parties d'eau ; d'après Ebelmen (7), il faut à 22° 1 partie de sel pour 0,47 parties d'eau. Ces 2 chiffres sont en bonne concordance; ils s'écartent par contre énormément du nombre d'Oechsner de Coninck : 1 partie de sel dans 5 parties d'eau.

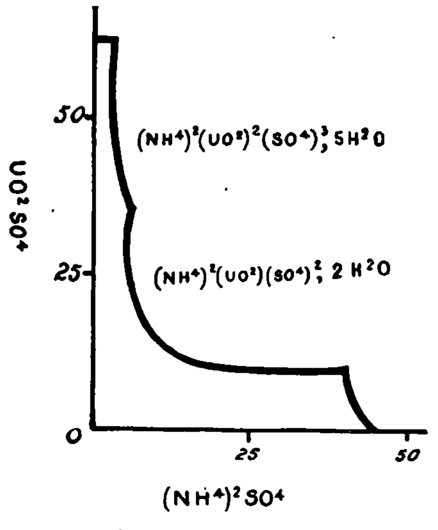


Fig. 1.

(7) Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* 3, 1842, t. 5, p. 210.

L'erreur de virgule est manifeste, mais l'auteur l'a reproduite (8).

La portion de courbe correspondant à la phase solide UO^2SO^4, $3H^2O$ est régulièrement descendante, ce qui ne permet guère de supposer ici la formation d'un complexe. Le point de transition avec la portion de courbe $UO^2SO^4,2H^2O$ est peut net.

La forme inusitée de la branche de courbe $UO^2SO^4.H^2SO^4,2H^2O$, due peut-être à la formation d'un acide uranylsulfurique complexe, s'explique aisément par le très fort accroissement de la solubilité du sulfate d'uranyle, accroissement qui masque dans la liqueur l'augmentation très régulière du rapport $\frac{SO^4H^2 \text{ libre}}{H^2O}$. J'ai vérifié que le même fait se passe pour les isothermes de 15° et de 50°, dont je n'ai pas poursuivi l'étude.

Les liqueurs et les phases solides obtenues au cours de ce travail montrent des fluorescences parfois très fortes qui semblent croître avec la teneur de la liqueur en H^2SO^4. Cette fluorescence a été étudiée en dernier lieu par Fr. Perrin et Delorme (9), mais ces auteurs ne semblent pas s'être préoccupés de la nature des phases solides.

Combinaisons du sulfate d'uranyle avec les sulfates alcalins.

Péligot (10) a admis comme possible l'existence de plusieurs sulfates doubles d'ammonium et de potassium, mais il n'a indiqué comme certaine que la formule du sel d'ammonium $(NH^4)^2UO^2(SO^4)^2,2H^2O$, et non $3H^2O$ comme l'a mentionné par erreur le rédacteur du Gmelin-Kraut (11), et comme très probable celle du sel correspondant de potassium. Ebelmen (12) confirma l'existence du sel de potassium. Ces sels doubles ont fait depuis lors l'objet de quelques recherches, mais il n'y a guère que Rimbach (13) et son élève Bürger (14) qui aient étudié la stabilité vis-à-vis de l'eau des sels doubles précédents et des corps tels que $K^4(UO^2)(SO^4)^3,2H^2O$. L'étude de la solubilité du sulfate d'uranyle dans les solutions de sulfates alcalins coordonne et complète toutes ces données, comme je l'indique ici.

Système $UO^2SO^4.(NH^4)^2SO^4.H^2O$ à 25° — Mes résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous (p. 758) où, comme dans les tableaux suivants, tous les nombres sont exprimés en grammes pour 100 gr. de solution.

Le corps $(NH^4)^2(UO^2)^2(SO^4)^3,5H^2O$ n'a pas été signalé jusqu'ici, mais Morton et Bolton (15) ont établi son existence à l'état anhydre

(8) Oechsner de Coninck, *Acad. R. Belgique, Bull. Cl. Sc.*, 1901, p. 349. *Ann. Chim. Phys.* (7), 1903, t. **28**, p. 7.

(9) Fr. Perrin, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 929 et Fr. Perrin et Delorme, *C. R.*, 1928, t. **188**, p. 428.

(10) Péligot, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1842, t. **5**, p. 43.

(11) Gmelin-Kraut, t. **3**, Abt, 1, 1912. p. 1103.

(12) Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1842, t. **5**, p. 211.

(13) Rimbach, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 477.

(14) Bürger, Beiträge zur Kenntnis der Uranyldoppelsalze. Inaug. Diss. Bonn., 1904, p. 44.

(15) Morton et Bolton, *Chem. News.*, 1873, t. **28**, p. 50.

et Rimbach et Bürger ont préparé le sel correspondant avec l'hydroxylamine.

UO^2SO^4	$(NH^4)^2SO^4$	Phases solides
61,18	0	
61,28	0,25	UO^2SO^4, $3H^2O$
61,32	0,38	
59,00	0,84	
47,25	2,00	$(NH^4)^2(UO^2)^2(SO^4)^3$, $5H^2O$
36,96	3,89	
35,70	4,15	
31,84	4,49	
19,23	6,80	
16,46	7,46	
12,98	9,76	$(NH^4)^2(UO^2)(SO^4)^2$, $2H^2O$
10,81	17,65	
10,29	30,09	
9,70	37,18	
10,00	40,65	
9,34	40,59	
4,53	40,36	$(NH^4)^2SO^4$
1,89	42,13	
0	43,25	

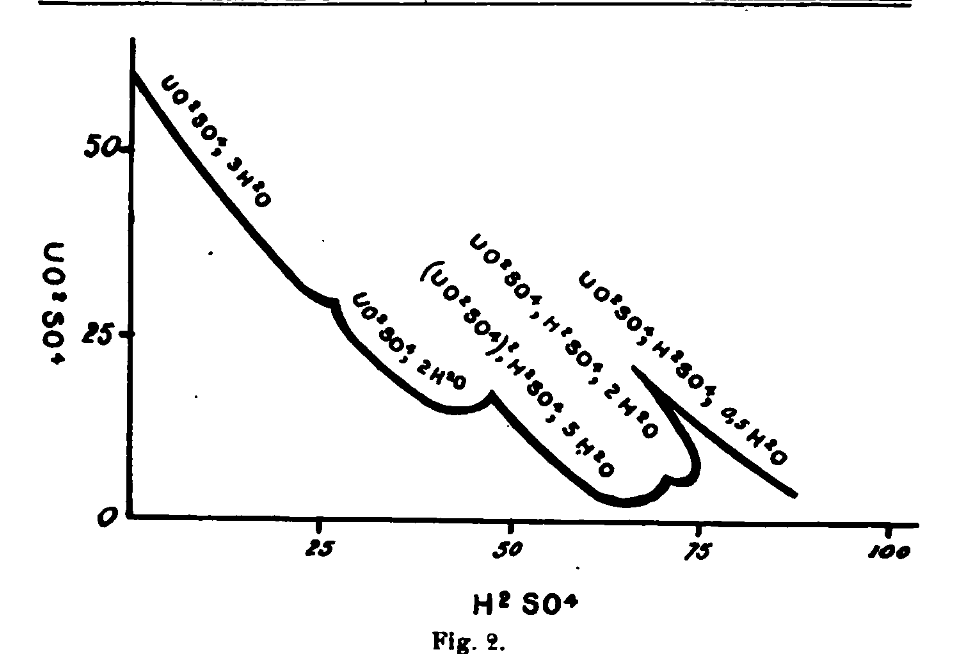


Fig. 2.

Rimbach indique, en outre, que le sel $(NH^4)^2UO^2(SO^4)^2,2H^2O$ n'est pas décomposé par l'eau.

Système $UO^2SO^4.K^2SO^4.H^2O$ à 25°. — Le tableau suivant résume mes déterminations :

UO^2SO^4	K^2SO^4	Phases solides
61,18	0 ←	UO^2SO^4, $3H^2O$
61,25	0,23	
61,50	0,45 ←	$K^2(UO^2)^2(SO^4)^3$, $5H^2O$
59,29	0,54	
51,70	0,71	
39,73	1,77 ←	$K^2(UO^2)(SO^4)^2$, $2H^2O$
35,97	1,79	
31,69	1,91	
9,91	2,69	
4,73	3,50	
2,43	7,31	
2,44	9,01	
2,39	11,17 ←	K^2SO^4
1,59	11,02	
0,91	10,67	
0	10,40 ←	

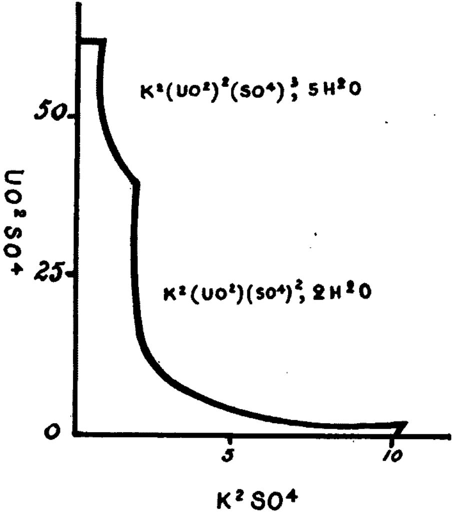


Fig. 3.

Le corps $K^2(UO^2)^2(SO^4)^3.5H^2O$ n'avait pas été préparé jusqu'ici.

Rimbach et Bürger indiquent que le sel $K^2(UO^2)(SO^4)^2,2H^2O$ n'est pas décomposable par l'eau. En mesurant sa solubilité dans l'eau à 25°, ils trouvent dans 100 gr. de solution $UO^2SO^4 = 7^{gr},06$; $K^2SO^4 = 3^{gr},33$ (en recalculant leurs nombres en UO^2SO^4 et K^2SO^4). Si on se reporte à la courbe construite par moi, on voit que le point de coordonnées : $UO^2SO^4 = 7,00$ et $K^2SO^4 = 3,15$ se trouve exactement sur la courbe. La concordance entre nos résultats est donc très suffisante.

Système $UO^2SO^4.Na^2SO^4.H^2O$ à 25°. — Les combinaisons du sulfate d'uranyle avec le sulfate de sodium n'ont presque pas été étudiées. Seul Oechsner de Coninck (16) a préparé un sulfate double $Na^2(UO^2)(SO^4)^2.3H^2O$. Le tableau suivant résume l'ensemble de mes déterminations :

UO^2SO^4	Na^2SO^4	Phases solides
61,18	0 ←	
61,67	1,32	
61,60	2,78	$UO^2SO^4, 3H^2O$
61,57	4,89	
61,31	6,03 ←	
59,62	6,34	
51,82	8,68	
40,96	14,56	$Na^2(UO^2)(SO^4)^2, 3H^2O$
36,29	18,94	
32,85	24,26	
32,65	25,10 ←	
31,50	25,53	$Na^4(UO^2)(SO^4)^3, 3H^2O$
29,79	25,72 ←	
28,00	25,39	
15,84	23,14	$Na^2SO^4, 10H^2O$
8,45	21,49	
1,56	20,41	
0	20,70 ←	

Le sulfate double en Na^4 n'a pas encore été signalé jusqu'ici, bien que ce soit le seul sel de la série en M^4 existant à froid en solution aqueuse (en présence d'un excès de sulfate de sodium). Rimbach admet que le sel en K^4 est décomposé par l'eau, qu'il n'est stable en présence de ce liquide qu'au-dessus de 80° et que le sel d'ammonium correspondant est encore plus instable.

(16) Oechsner de Coninck, *Acad. R. Belgique, Bull. Cl. Sc.*, 1904 p. 1171.

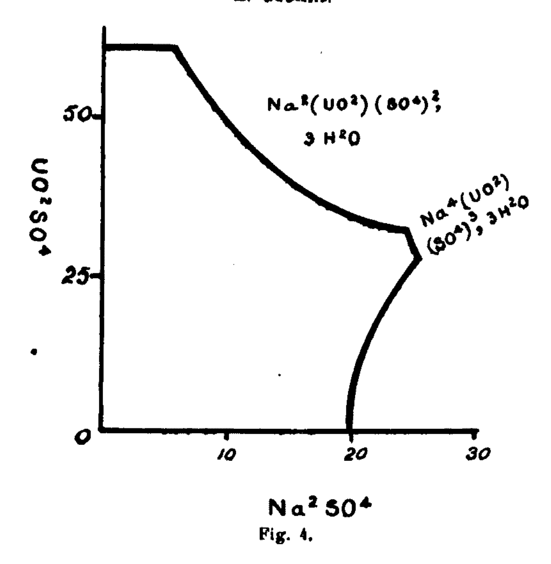


Fig. 4.

La courbe de la figure 4 montre que le sel en Na^2 ne doit pas être décomposé par l'eau : en effet, la droite, passant pas l'origine, ayant pour coefficient angulaire $\frac{UO^2SO^4}{Na^2SO^4} = \frac{366,5}{132}$, coupe la branche de courbe correspondant au sel en Na^2 en un point ayant pour coordonnées environ $UO^2SO^4 = 40,9$, $Na^2SO^4 = 14,6$. Si l'on sature de l'eau avec le sel en Na^2 à 25°, on doit trouver que 100 gr. de la solution saturée ainsi obtenue contiennent précisément ces quantités de UO^2SO^4 et de Na^2SO^4.

On voit d'une manière générale que la courbe de solubilité obtenue avec SO^4Na^2 diffère complètement de celles obtenues avec SO^4Am^2 ou SO^4K^2 et par sa forme et par la nature de ses phases solides.

Pour conclure, l'examen de ces courbes de solubilité montre qu'à 25° les corps obtenus semblent se comporter plutôt comme de véritables sels doubles. Seules la très légère augmentation de solubilité du sulfate d'uranyle en présence de faibles quantités de sulfates alcalins (17) et surtout l'augmentation de solubilité du sulfate de potassium en présence de sulfate d'uranyle peuvent faire pressentir ici la formation d'ions complexes. En tout cas, le sel de sodium de la série en M^4, dissous à froid dans une solution saturée de sulfate de sodium, précipite immédiatement par le ferrocyanure

(17) Dans ma note aux *C. R.*, 1927, t. 185, p. 273, la branche de courbe correspondante a été dessinée d'une manière inexacte dans les deux figures données.

de potassium. Ceci est conforme aux indications de M. Pascal (18) sur la dissociation par l'eau des uranylsulfates.

Meyer et Kasper (19) considèrent à priori toutes les combinaisons du sulfate d'uranyle et de l'acide sulfurique mentionnées en tête de ce mémoire comme des hétéropolyacides complexes dont les sels alcalins seraient les sulfates doubles d'uranyle. Mes résultats ne me semblent pas justifier jusqu'ici leurs affirmations, d'autant plus que ces auteurs ne sont pas d'accord avec leurs prédécesseurs au point de vue des formules brutes : par exemple, leur sel $K^4H^2[UO^3(SO^4)^3],6H^2O$ est le sel en K^4 de Rimbach avec $7H^2O$, alors que ce dernier auteur ne lui a trouvé que $2H^2O$. De même leur sel $K^2H^4[UO^4(SO^4)^2],2H^2O$ contiendrait en tout $4H^2O$, alors que Ebelmen, Rimbach et moi ne lui trouvons que $2H^2O$. Enfin, ces auteurs considèrent comme étant connu l'acide uranylsulfurique $H^6[UO^4(SO^4)^2]$, $6H^2O$. C'est la combinaison que j'ai trouvée : $UO^2SO^4.H^2SO^4,2H^2O$, à laquelle on ajoute $6H^2O$. Je n'ai pu découvrir où cette combinaisou a été décrite ; les auteurs ne l'indiquent pas dans leur historique de la question.

Il y a pourtant lieu de faire observer en faveur de l'opinion de Meyer et Kasper que le présent mémoire établit une correspondance complète, d'une part, entre les combinaisons du sulfate d'uranyle et de l'acide sulfurique et, d'autre part, entre les combinaisons du sulfate d'uranyle et des sulfates alcalins. Cette correspondance permet même de prévoir l'existence d'un corps $UO^2SO^4,2H^2SO^4$, xH^2O stable vers 100° et correspondant aux sels en M^4. Pour établir le caractère complexe de tous ces produits, il sera nécessaire de reprendre au point de vue physique l'étude de leurs solutions (conductibilité, cryoscopie, ébullioscopie, etc.), recommençant en quelque sorte la thèse de Dittrich (20), qui est très insuffisante à bien des points de vue, spécialement pour l'étude de la solubilité.

N° 77. — Sur l'emploi des alcoolates de Mg dans la préparation des éthers-oxydes; par V. CERCHEZ.

(5.6.1928.)

Les méthodes dont on dispose actuellement pour préparer les éthers oxydes, reposent en général soit sur l'action d'un corps déshydratant (SO^4H^2, etc... ou solvant produisant un mélange azéotropique) sur deux molécules d'alcools, soit sur l'action d'un alcoylhalogène sur un alcoolate alcalin (Williamson). Ce dernier mode de préparation présente théoriquement un caractère tout à fait général, mais pratiquement il convient de tenir compte du fait que lorsque la molécule de l'alcool en jeu contient un nombre assez grand d'atomes de C (cas de l'alcool amylique par exemple) la

(18) PASCAL, *Bull. Soc. chim.* (4), 1913, t. 13, p. 1098.

(19) MEYER et KASPER, *Zeitschr. anorg. allg. Chem.* 1926, t. 155, p. 49-65.

(20) DITTRICH, Die Uranylsalze vom physik-chem. Standpunkte aus betrachtet. Inaug. Diss. Leipzig. 1899.

faculté de réagir avec le Na pour donner l'alcoolate correspondant diminue considérablement et l'attaque, si elle a lieu, ne se fait qu'avec une extrême lenteur, nécessitant un chauffage prolongé. D'autre part, à côté de la réaction normale, c'est-à-dire la substitution de l'H par le Na, il se produit aussi des réactions secondaires de déshydratation ou de condensation qui diminuent le rendement.

Pour éviter ces inconvénients on a préconisé d'employer l'alliage K — Na (2 p. K + 1 p. Na) qui agirait plus énergiquement sur l'alcool, ou bien d'isoler d'abord l'alcoolate préparé au moyen du Na en fil ou en poudre et de le faire réagir sur le dérivé halogéné dans un solvant approprié. Mais ce qui est particulièrement désagréable dans ces opérations, c'est qu'après avoir chauffé un certain temps, on arrive à la température de fusion du Na qui se rassemble alors en boule au fond du récipient et ne réagit ensuite qu'avec une extrême lenteur.

Récemment MM. Cornubert et Le Bihan (1) ont montré que pour les cyclohexanols, on pouvait employer avec succès l'amidure de Na comme agent de sodation.

Au cours de recherches entreprises dans une toute autre direction, ayant besoin d'une certaine quantité d'oxyde de méthyle et d'isoamyle, nous nous sommes d'abord adressés au procédé classique de Williamson qui consiste à faire réagir l'iodure de méthyle sur l'isoamylate de Na et nous nous sommes, en la circonstance, conformé aux indications données par Chavanne (2). D'après ce dernier auteur il faut, pour dissoudre les produits solides qui prennent naissance, employer de 7 à 8 mol.-gr. d'alcool isoamylique pour 1 atome gr. de Na. Quand l'isoamylate de Na est formé on lui ajoute 1 mol.-gr. de CH^3I, on chauffe quelques heures au B.-M. et l'on entraîne ensuite par la vapeur d'eau.

On voit que cette technique fait intervenir un énorme excès d'alcool ce qui, en dehors des considérations économiques, présente un inconvénient notable en ce sens qu'à la fin de la réaction on se trouve en présence d'un mélange composé de l'oxyde formé et d'une quantité prépondérante de l'alcool qui n'a pas réagi. Or, bien que les points d'ébullition de ces deux corps soient assez différents, la séparation, même après plusieurs distillations, est encore assez imparfaite.

Comme nous avions besoin d'une quantité assez notable d'oxyde, nous avons essayé de remplacer l'iodure de méthyle par du sulfate de méthyle. Mais en employant 12 gr. de Na dans 300 gr. d'alcool et 65 gr. $SO^4(CH^3)^2$, nous n'avons obtenu que 25 gr. d'un produit passant aux environs de 91°, soit un rendement de 50 0/0 environ.

Nous nous sommes alors demandé s'il ne serait pas possible de préparer l'oxyde en question en utilisant, non pas l'alcoolate de Na, mais celui d'un autre métal.

Parmi les différents métaux susceptibles de fournir des alcoolates il en est un, à savoir le Mg, auquel il était tout indiqué de

(1) CORNUBERT et LE BIHAN, *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 43, p. 74.
(2) CHAVANNE, *Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 15, p. 301.

s'adresser. Divers auteurs ont en effet signalé que le Mg seul réagit assez facilement sur les alcools méthylique et éthylique pour donner les alcoolates correspondants. Entre autres, Szarwaski (3) a préparé le méthylate de Mg en mélangeant de l'alcool méthylique anhydre avec du Mg et en chauffant le tout, sous pression ou non, pendant plusieurs heures.

Toutefois les alcoolates de Mg sont peu connus et l'on n'a encore décrit aucune méthode générale pour les préparer.

Nous avons pensé qu'on pourrait probablement les obtenir aisément en utilisant non pas le Mg lui-même, mais son amalgame.

Ce réactif a déjà été mis à profit dans différentes circonstances, par ex. par Von Konek (4) puis par Gyr (5) et Bjerrum (6) qui le préconisent dans le but d'obtenir des alcools anhydres à partir des alcools méthyliques ou éthyliques ordinaires, par Evans et Fry (7) qui l'emploient pour effectuer des réductions de dérivés nitrés aromatiques, par Térentieff (8) qui, par son intermédiaire, effectue des condensations analogues à celles que Guerbet avait réalisées à l'aide du Na.

Pourtant aucun des auteurs que nous avons pu consulter n'a utilisé l'amalgame de Mg dans le but de préparer les alcoolates correspondants eux-mêmes et il ne semble pas qu'on ait beaucoup cherché à se servir de ces alcoolates pour les transformer en éthers-oxydes. Seuls Diels et Blumberg (9) signalent qu'en voulant préparer des éthers du cholestérol, ils ont tout d'abord essayé la réaction :

$$C^{17}H^{45}Cl + MeOR \rightarrow MeCl + C^{27}H^{45}O.R$$

qui n'a pas lieu, car il y a dégagement d'HCl suivant l'équation :

$$C^{17}H^{45}Cl \rightarrow HCl + C^{27}H^{44}.$$

Pour éviter cette difficulté ils ont fait réagir directement le Mg sur un mélange de dérivé halogéné et d'alcool méthylique en tube scellé.

Ainsi que M. Locquin et moi l'avons déjà signalé dans une communication préliminaire (10), nous avons constaté d'une part que l'amalgame de Mg se prête fort bien à l'obtention des alcoolates correspondants aux alcools *n*-propylique, *n*-butylique, isoamylique, octylique sec, cyclohexanol, alcool benzylique, etc., et d'autre part, que les alcoolates de Mg ainsi obtenus réagissent aisément avec les sulfates de CH^3 ou de C^2H^5 pour conduire aux éthers-

(3) Szarwaski, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 806.
(4) Von Konek, *D. ch. G.*, 1906, t **39**, p. 2265.
(5) Gyr, *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 4325.
(6) Bjerrum, *D. ch G.*, 1923, t. **1**, p. 894.
(7) Evans et Fry, *Am* , t. **26**, p 1168.
(8) Térentieff, *Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 1145 ; 1925, t. **37**, p. 1558.
(9) Diels et Blumberg, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 2847.
(10) Locquin et Cerchez, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 997.

oxydes avec des rendements sensiblement comparables à ceux que fournit l'utilisation des alcoolates alcalins. Ce procédé offre en outre l'avantage d'être aussi pratique qu'économique parce que l'alcool mis en jeu est employé en quantités qui ne sont pas de beaucoup supérieures à celles qu'exige la réaction elle-même.

La description des conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placés fait l'objet du présent mémoire.

Préparation des alcoolates de Mg. — Il est indispensable de partir d'un amalgame de Mg préparé *à sec* et non par voie humide : On obtient sans difficultés ce réactif par le procédé qui consiste à chauffer du Mg (1 atome gr.) avec 15 fois son poids de Hg. L'opération se réalise dans un ballon à fond rond qu'on agite à la main dans la flamme d'un bec Bunsen.

Quand l'amalgame formé s'est bien étalé contre les parois intérieures du récipient il est prêt pour l'emploi. On le laisse refroidir et on ajoute d'un seul coup *3 molécules* de l'alcool qu'on veut faire réagir, soit 1/3 seulement en plus de ce qu'exige la théorie, puis on chauffe le tout au B.-M. (11).

L'attaque commence immédiatement, très énergiquement avec les alcools propylique, benzylique, ainsi qu'avec le cyclohexanol, moins avec les alcools butylique, isoamylique et octylique. Il se dégage régulièrement de l'hydrogène et le ballon se remplit peu à peu d'une masse cristalline grisâtre. Au bout de quelques heures il ne se dégage plus d'H, tout l'amalgame a disparu et il est remplacé par un volumineux dépôt de cristaux qui constituent l'alcoolate désiré. De tous ces alcoolates, seul le méthylate de Mg est soluble dans CH^3OH, ainsi que l'avaient déjà signalé Evans et Fry.

Alcoylation des alcoolates de Mg. — Pour transformer nos alcoolates en *éthers-oxydes méthyliques*, nous nous sommes adressés au sulfate neutre de méthyle qui, ainsi que l'ont montré Nef (12), Graebe (13), Pschor et Dickhauser (14), donne en général de bons résultats (dans la série aromatique surtout) en réagissant sur les phénates et alcoolates alcalins.

Nous l'employons de la manière suivante :

L'alcoolate de Mg venant d'être préparé comme il a été dit pins haut, on remplace le tube effilé par un bouchon muni d'un bon réfrigérant à reflux et d'un entonnoir à robinet puis on chauffe le ballon au bain d'eau salée. Quand celle-ci est en ébullition on fait tomber peu à peu *2 molécules* de sulfate de méthyle bien pur.

Généralement l'attaque se produit aussitôt et l'éther-oxyde formé entre en ébullition. Dans certains cas seulement (alcool octylique sec. par exemple) il est nécessaire de chauffer un peu plus.

Pour terminer la réaction, on maintient la masse à la même température pendant 1 heure ou 2 en l'agitant de temps à autre. Après refroidissement, le contenu du ballon est additionné d'eau

(11) Dans toutes ces opérations il est prudent de munir le col du ballon d'un long tube effilé pour éviter les rentrées d'humidité.

(12) Nef, *Ann.*, 1901, t. **318**, p. 10.

(13) Graebe, *Ann.*, 1905, t. **340**, p. 209.

(14) Pschor et Dikkhauser, *D. ch. G.*, 1911, p. 2633.

acidifiée, s'il y a lieu, par un peu de SO^4H^2 et l'on soumet le tout à l'action d'un courant de vapeur d'eau.

Ce dernier traitement est très avantageux car au début passe presque exclusivement l'oxyde formé, ensuite vient un mélange d'eau, d'oxyde et d'alcool. En recueillant et en distillant séparément chacune de ces deux portions on facilite grandement les séparations. Pour avoir l'oxyde pur, exempt d'alcool, on le rectifie une dernière fois sur du Na métallique.

Les rendements oscillent entre 70 et 80 0/0 de la théorie suivant l'alcool employé. L'alcool octylique ne fournit l'éther qu'avec un rendement minime en raison de sa facile déshydratation qui donne lieu à la production d'octène. Dans toutes les réactions que nous avons effectuées, un seul des groupements CH^3 du $SO^4(CH^3)^2$ est entré en jeu.

Peut-être un chauffage plus énergique aurait-on fait intervenir le second radical méthyle? Nous n'avons pas jugé à propos de vérifier la possibilité d'un pareil résultat qui aurait sûrement été accompagné de réactions secondaires, car d'une façon générale le sulfate de CH^3 joue sur les alcools et particulièrement sur ceux qui sont facilement déshydratables, un rôle comparable à celui que jouerait l'acide sulfurique lui-même (15).

Au lieu et place de sulfate de CH^3 on peut également faire réagir le *sulfate d'éthyle*, qui lui aussi est un produit commercial. On obtient alors de la même manière les *éthers-oxydes éthyliques*. Toutefois, alors que pour faire réagir le sulfate de méthyle sur les alcoolates de Mg il suffit de chauffer au bain d'eau salée, il faut, avec le sulfate d'éthyle, chauffer au bain d'huile à 120-130° pour provoquer l'éthylation. Mais à cette température les alcools facilement déshydratables perdent de l'eau et il y a production de carbure non saturé, ce qui diminue beaucoup les rendements.

Ethers préparés.

1° *Oxyde de méthyle et de n-butyle*: $CH^3.O.C^4H^9$. Corps déjà connu. Eb. = 70°. Rendement net 70 0/0 de la théorie. L'alcool non transformé est retrouvé;

2° *Oxyde de méthyle et d'isoamyle*: $CH^3.O.C^5H^{11}_{(iso)}$. Ether déjà connu. Eb. = 90-91°. R[t] net 70 0/0; là aussi on retrouve en outre la totalité de l'alcool non transformé;

3° *Oxyde de méthyle et de cyclohexyle*: $CH^3.O.C^6H^{11}$. Corps déjà connu. Eb. = 133-135°. Le cyclohexanol n'étant pas sensiblement entraînable par la vapeur d'eau, tout ce qui passe lors de ce traitement est constitué par l'oxyde de méthyle et de cyclohexyle obtenu ainsi avec un rendement de 78 0/0;

(15) En chauffant le cyclohexanol avec du sulfate de méthyle Chavanne et van Rœlen (*Bull. Soc. chim. Belge*, 1908, t. **22**, p. 410) ont recueilli l'oxyde de méthyle et de cyclohexyle mélangé à une portion plus importante de cyclohexène. Nous avons obtenu le même résultat en chauffant à 120° du cyclohexanol avec de l'alcool méthylique (2 mol.) et de l'acide sulfurique (1 mol.).

4° *Oxyde de méthyle et d'octyle secondaire* : $CH^3.O.C^8H^{15}_{(sec.)}$. L'attaque de l'amalgame de Mg par l'attaque octylique second. a lieu moins vite que dans les cas précédents. En outre la température du bain d'eau salée ne suffisant pas pour qu'une réaction se déclare lorsqu'on traite l'alcoolate par le sulfate de CH^3, il y a lieu de chauffer au bain d'huile à 120-130°. Il se produit alors une légère ébullition de l'octène qui prend naissance.

En achevant le traitement comme dans les cas précédents on recueille d'abord de l'octène (Eb. = 125°) puis une fraction (Eb. = 155-156°) renfermant l'oxyde cherché mélangé d'un peu d'octène. Pour se débarrasser de ce dernier on agite cette fraction avec une solution de MnO^4K à environ 1/100 et l'on obtient ainsi, avec un rendement ne dépassant pas 15 0/0, l'*oxyde de méthyle et d'octyle second.* bouillant à *158°*, quand il est pur. Ce corps n'était pas connu.

Trouvé : C 0/0, 74.88; H 0/0, 14.10. — Calculé pour $C^9H^{20}O$: C 0/0, 75; H 0/0, 13.9.

Nous ferons remarquer que la formation d'octène est consécutive à l'introduction du sulfate de méthyle. En effet, même en chauffant le mélange alcool octylique amalgame de Mg jusqu'à 160° on n'observe aucune ébullition, alors que celle-ci se produit déjà à 120-130° dès qu'on ajoute le sulfate;

5° *Oxyde d'éthyle et de n-propyle* : $C^2H^5.O.C^3H^7$. Composé déjà connu bouillant à 63°,6. Nous l'avons obtenu avec un rendement de 60 0/0 à partir du propylate de Mg et du sulfate diéthylique;

6° *Oxyde d'ethyle et de n-butyle* : $C^2H^5.O.C^4H^9$. Cet éther déjà décrit comme bouillant à 91° s'obtient avec un rendement de 60 0/0 par action du sulfate d'éthyle sur le butylate de Mg;

7° *Alcool benzylique.* — L'alcool benzylique donne très facilement dans les mêmes conditions l'alcoolate de Mg, mais l'action du sulfate de méthyle, très énergique, conduit à une masse pâteuse dont nous n'avons pu tirer aucun produit défini.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 78. — Sur l'oxyde de benzyle et de chlorométhyle, et sur le formal de l'alcool benzylique; par M. P. CARRÉ.

(12.6.1928.)

L'oxyde de benzyle et de chlorométhyle $C^6H^5.CH^2.O.CH^2Cl$, a déjà été obtenu par A. J. Hill et T. Krach (1) en appliquant à l'alcool benzylique la méthode générale de préparation des éthers-oxydes chlorométhylés, c'est-à-dire en saturant par le gaz chlorhydrique le mélange d'alcool benzylique et de formol.

(1) A. J. HILL et T. KRACH, *Am. chem. Soc.*, 1926, t. 48, p. 257.

D'après ces auteurs, l'oxyde de benzyle et de chlorométhyle serait moins stable en présence du chlorure de benzyle qui faciliterait la décomposition à la distillation; ils recommandent d'utiliser pour cette préparation un alcool benzylique bien exempt de chlorure de benzyle (c'est généralement le cas de l'alcool benzylique pur du commerce), et d'effectuer la réaction avec un excès de formol (3 mol. de CH^2O pour 1 mol. d'alcool benzylique).

En fait, lorsqu'on sature par le gaz chlorhydrique, à la température ordinaire, le mélange de l'alcool benzylique pur avec un excès de formol, il se forme toujours, à côté de l'éther-oxyde chlorométhylé, une certaine quantité de chlorure de benzyle, et aussi du formal de l'alcool benzylique.

Nous pensons que l'altération de l'oxyde chlorométhylé parfois constatée au cours de la distillation du produit brut, provient plutôt de ce qu'il peut rester de l'alcool benzylique non transformé. En effet, lorsqu'on chauffe l'oxyde de benzyle et de chlorométhyle avec l'alcool benzylique, il se fait du formal benzylique lui-même instable comme nous le verrons plus loin. On s'explique par suite l'influence d'un excès de formol relativement à l'alcool benzylique dont la réaction totale est alors plus facilement assurée. De plus, il est nécessaire, pour ne pas laisser d'alcool benzylique de bien agiter pendant la saturation par le gaz chlorhydrique, et de faire encore passer ce gaz à refus pendant un certain temps.

Le mélange de l'oxyde de benzyle et de chlorométhyle avec le chlorure de benzyle peut être distillé dans le vide sans décomposition et, après un nombre suffisant de rectifications, on isole facilement l'oxyde $C^6H^5.CH^2.O.CH^2Cl$, liquide mobile, fumant à l'air, distillant à 103° sous 13 mm. (2). Cet oxyde chlorométhylé ne peut être distillé sans décomposition sous la pression ordinaire.

Le formal benzylique $(C^6H^5.CH^2O)^2CH^2$, qui se trouve dans les dernières portions de la rectification du produit brut de l'action du gaz chlorhydrique sur le mélange de formol et d'alcool benzylique a déjà été préparé par Delépine (3), en traitant l'alcool benzylique par le sulfate de méthylène.

Ce formal est décomposé par la chaleur d'une façon curieuse non encore signalée. Quand on le chauffe sous la pression ordinaire, à l'ébullition, vers 300°, il se décompose lentement en aldéhyde formique, toluène (caractérisé par son point d'ébullition), et aldéhyde benzoïque (caractérisée par sa phénylhydrazone F. 158°) :

$$(C^6H^5.CH^2O)^2CH^2 = CH^2O + C^6H^5.CH^3 + C^6H^5.CHO.$$

Le formal benzylique subit donc une décomposition d'autoxydation-réduction comparable à la réaction de Cannizaro d'autoxydation-réduction des aldéhydes en acides et en alcools par l'action des alcalis.

(2) Dosage de chlore : Subst., 0gr,3378, AgCl, 0gr,3092; Cl 0/0, 22,64. — Calculé pour C^8H^9OCl, 22,68.

(3) Delépine, *Bull. Soc. chim.*, 1899 (3), t. **21**, p. 1059.

N° 79. — L'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'acénaphtènaquinone ; par Nicolas MAXIM.

(16.4.1928.)

I. — *Partie théorique.*

Ou sait que les composés organomagnésiens mixtes réagissent avec les quinones en donnant soit des corps à une seule fonction alcool tertiaire (quinols) soit des corps à deux fonctions alcool tertiaire (diquinols).

Ainsi la toluquinone réagit par un seul groupement -C=O en donnant un para-quinol (I) (1) tandis que la phénanthrènequinone

(I) (II)

réagit par les deux groupements -C=O en passant exclusivement en pinacones ou glycols tertiaires (orthodiquinols) (II) (2).

L'anthraquinone réagit (3) soit par l'un soit par les deux groupements -C=O en se transformant suivant les circonstances, soit en paraquinols (III) soit en paradiquinols (IV).

(III) (IV)

L'acénaphtènequinone n'a été étudiée que très peu jusqu'aujourd'hui au point de vue de l'action des composés organomagnésiens

(1) BAMBERGER et BLAUGEY, *D. ch. G.*, 1903, t. **36**, p. 1626.

(2) ZINKE et TROPP, *Lieb. Ann.*, t. **362**, p. 242; *Centralblatt* (II), 1908, p. 951. — WERNER et GROB, *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 2887.

(3) HALLER et GUYOT *Bull. Soc. chim*, 1904 (3), t. **31**, p. 795 et 979; 1905, t. **33**, p. 375. — GUYOT et STAEHLING, *Bull. Soc. chim.*, 1905 (3), t. **33**, p. 1140, 1144. — HALLER et COMTESSE, *C. R.*, 1910, t. **151**, p. 1290.

mixtes. En effet un seul essai a été fait par Beschke en 1909 (4). Cet auteur a étudié seulement l'action du bromure de phénylmagnésium. Il a constaté que l'acénaphtènequinone réagit exclusivement par les deux groupements -C=O à la fois en se transformant en pinacone ou glycol tertiaire (orthoquinol) (V):

C^6H^5 OH — C^6H^5 OH

(V)

Je me suis proposé d'étudier l'action des composés organomagnésiens en général sur l'acénaphtènequinone afin de préparer les pinacones correspondantes et de préciser les phénomènes de déshydratation auxquels elles donnent lieu quand on les traite avec des déshydratants dans certaines conditions.

Cette étude m'a paru très intéressante puisque les diquinols se comportent très différemment quand ils sont traités par certains déshydratants.

En effet les paradiquinols obtenus avec les halogénures gras perdent de l'eau très souvent sous l'influence des déshydratants en donnant des carbures colorés. L'eau s'élimine entre les oxydryles et les hydrogènes voisins.

Ainsi le tétrabromométhyléthyldiquinol et le dibromodichlorométhyléthyldiquinol donnent des carbures colorés (VI) conformément au schéma (5):

HO CH^3 / C / (Cl)BrC CBr / BrC CBr(Cl) / C / HO C^2H^5 $\xrightarrow[2H^2O]{}$ CH^2 / C / (Cl)BrC CBr / BrC CBr(Cl) / C / HC–CH^3

(VI)

Les paradiquinols anthracéniques donnent aussi souvent des

(4) Beschke, *Centralblatt*, 1909 (II), p. 2011; *Lieb. Ann.*, t. **369**, p. 157.
(5) Zinke et Buff, *Lieb. Ann.*, t. **341**, p. 351.

carbures colorés (VII, VIII), par l'élimination d'une ou de deux molécules d'eau (6).

H_2O

(VII)

H_2O

$2 H_2O$

(VIII)

Les orthodiquinols phénanthréniques (les pinacones phénanthréniques) se déshydratent comme les pinacones en général. L'élimination de l'eau sous l'influence des déshydratants se fait toujours entre les deux oxydryles et on obtient ainsi des α-pinacolines (oxydes) (IX) conformément au schéma (7) :

$(C_6H_5)(R)CH_3$ OH $CH_3(R)(C_6H_5)$ OH

H_2O

(6) GUYOT et STAEHLING, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 33, p. 1144.

(7) ZINKE u TROP., *Lieb. Ann.*, t. 362, p. 242; *Centralblatt*, 1908 (II), p. 951.

$(C^6H^5)(R)CH^3$ — O — $CH^3(R)(C^6H^5)$

(IX)

La déshydratation n'est pas suivie par une transposition pinacolique comme d'habitude. C'est pourquoi on obtient des α-pinacolines (oxydes), au lieu d'obtenir des β-pinacolines (cétones).

Les pinacones se transforment en général par déshydratation et transposition pinacolique en β-pinacolines (X) conformément aux schémas suivants (8) :

$(C^6H^5)CH^3$, $(C^6H^5)CH^3$ > C(OH)—C(HO) < $CH^3(C^6H^5)$, $CH^3(C^6H^5)$ → CH^3, CH^3 > C—O—C < CH^3, CH^3

↓

CH^3, CH^3 > C—(O)—C < CH^3, CH^3 → $(CH^3)_3$C—$COCH^3$

Contrairement aux pinacones phénanthréniques la pinacone acénaphténique (le diphényl-9.10-acénaphtèneglycol) préparée par Beschke (9) donne par déshydratation suivie de transposition une β-pinacoline (XI).

Puisque les phénomènes de déshydratation des diquinols sont si différents j'ai trouvé intéressant de préparer d'autres pinacones acénaphténiques et de préciser le mécanisme de leur déshydratation.

Dans ce mémoire je vais montrer la préparation du diéthyl-9.10-acénaphtèneglycol par l'action du bromure d'éthylmagnésium sur l'acénaphtènequinone et préciser le mécanisme de sa déshydratation.

(8) ERLENMEYER jun., *Lieb. Ann.*, t. **316**, p. 84. — MONTAGNE, *Recueil*, 1905, t. **24**, p. 105. — MEERWEIN, *Lieb Ann.*, t. **396**, p. 200; t. **419**, p. 921. — TIFFENEAU, *Rev. générale des Sciences*, 1907, p. 583.

(9) *Loc. cit.*

(XI)

Je poursuis des études analogues avec l'iodure de méthylmagnésium, les bromures de propyl-isopropyl et isoamyl-magnésium et avec le chlorure de benzylmagnésium.

Le bromure d'éthylmagnésium réagit très énergiquement avec l'acénaphtènequinone qui se transforme intégralement en pinacone (diéthyl-9.10-acénaphtèneglycol) (XII) conformément au schéma :

$\xrightarrow{2C^2H^5MgBr}$

$\xrightarrow{2H^2O}$

(XII)

Cette pinacone (orthodiquinol) est un corps solide peu soluble dans l'éther ou dans l'eau. Elle cristallise dans l'alcool en prismes et dans le benzène en paillettes blanches fondant à 197°. L'analyse élémentaire correspond à la formule (XII).

Le diéthyl-9.10-acénaphtèneglycol, préparé par moi, traité dans les mêmes conditions que le diphényl-9.10-acénaphtèneglycol préparé par Beschke, se déshydrate d'une autre manière.

En effet au lieu d'obtenir une β-pinacoline (par élimination d'une molécule d'eau et par transposition) on obtient un carbure coloré (XIII) (par simple élimination de deux molécules d'eau).

```
  CH³-CH²   CH²-CH³                      CH³-CH    CH-CH³
     | OH    | OH                            ||       ||
     |/      |/                              ||       ||
     C———————C                               C————————C
     |       |                               |        |
     C       C                               C        C
HC    \     / \\                      HC  //  \     /      CH
|      C       CH        ————→        |        C           |
HC     ||      |         -2H²O        HC       ||          CH
      / C \    CH                             / C \
     C       C                               C     C
     H       H                               H     H
                                                (XIII)
```

L'élimination de l'eau ne se fait douc pas entre les deux oxydryles comme dans le cas des pinacones mais entre les oxydryles et les hydrogènes voisins comme dans le cas des paradiquinols.

Le carbure (XIII) obtenu par déshydratation est très soluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acétone. Il cristallise dans l'alcool absolu en donnant des cristaux jaune orangé fondant vers 140°. L'analyse élémentaire correspond à la formule indiquée plus haut.

La couleur jaune orangé s'explique facilement, par la présence dans la molécule du carbure, du chromophore :

```
   (1) ||     || (2)
       C————C

       C    C
   // \    /
  (5)    C      (3)
         ||
        (4)
```

qui possède trois doubles liaisons parallèles (1, 2, 4) et où tous les atomes de carbone possèdent des doubles liaisons.

Le diéthylidène-9.10-acénaphtène (XIII), oxydé par le mélange chromique ($Cr^2O^7Na^2$ + CH^3COOH) donne de l'acénaphtènequinone et de l'acide acétique conformément au schéma :

CH^3–CH CH–CH^3

$\xrightarrow[CH^3COOH]{Cr^2O^7Na^2}$ + $2CH^3COOH$

Les deux doubles liaisons éthyléniques (9 et 10) sont détruites par l'oxygène. L'acénaphtènequinone obtenue a été identifiée — en faisant l'épreuve du mélange — avec l'acénaphtènequinone préparée à partir de l'acénaphtène.

Si la pinacone (diéthyl-9.10-acénaphtèneglycol) s'était déshydratée normalement — c'est-à-dire de la même manière que les pinacones en général — on aurait obtenu une β-pinacoline (XIV) conformément aux schémas :

(XIV)

La β-pinacoline (XIV) aurait donné par saponification avec de la potasse alcoolique un acide (XV).

$\xrightarrow[\text{alc.}]{KOH}$

(XV)

Les recherches faites par moi montrent que la β-pinacoline (XIV) ne se fait pas et que la saponification représentée par le schéma ci-dessus n'a pas lieu.

II. — *Partie expérimentale.*

Préparation du diéthyl-9.10-acénaphtèneglycol. — On fait d'abord l'organomagnésien à partir de :

8	grammes	de magnésium,
40	—	de bromure d'éthyle,
100	—	d'éther anhydre.

Puis on ajoute en petites portions :

15 grammes d'acénaphtènequinone.

L'acénaphtènequinone réagit très énergiquement et se dissout complètement dans la solution du composé organomagnésien. La solution prend une couleur rouge foncé.

Après la condensation on chauffe le ballon pendant 4 h. au B.-M. ; le complexe se dépose pendant le chauffage au fond du ballon.

Après 12 h. de repos on décompose le complexe par une solution aqueuse (20 0/0) d'acide sulfurique en refroidissant le ballon par un mélange de glace et de sel.

Après la décomposition on sépare le corps non dissous et on le fait recristalliser dans le benzène. On obtient ainsi des paillettes blanches fondant à 197°. Recristallisé par l'alcool on obtient des prismes fondant au même point.

L'analyse élémentaire correspond à la formule (XII).

Analyse. — Matière, 0gr,1624 ; CO^{2}, 0gr,4385 ; $H^{2}O$, 0gr,1096. — Trouvé : C 0/0, 79.22 ; H 0/0, 7.50. — Calculé pour $C^{16}H^{18}O^{2}$: C 0/0, 79.34 ; H 0/0, 7 44.

La solution éthérée est lavée au bicarbonate de soude, à l'eau et séchée sur du sulfate de soude sec. On chasse l'éther et on fait recristalliser le résidu dans le benzène. On obtient ainsi encore une petite quantité de glycol.

Le bromure d'éthylmagnésium a donc réagi sur l'acénaphtènequinone conformément aux schémas ci-contre :

Le diéthyl-9.10-acénaphtèneglycol n'a pas encore été signalé jusqu'aujourd'hui. C'est un corps solide de couleur blanche fondant à 197°, peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau, peu soluble dans le benzène ou l'alcool à froid. On le fait recristalliser par l'alcool ou le benzène.

O O
C—C
C C
HC C CH
HC C CH
C C
H H
→
C^2H^5 C^2H^5
OMgBr OMgBr
C—C
C C
HC C CH
HC C CH
C C
H H
→
C^2H^5 C^2H^5
OH OH
C—C
C C
HC C CH
HC C CH
C C
H H

Diéthylidène-9.10-acénaphtène. — On dissout à chaud 1 gr. de diéthyl-9.10-acénaphtèneglycol dans 20 gr. d'acide acétique glacial. On fait bouillir la solution pendant 4 h. dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant.

On ajoute ensuite à la solution encore chaude 5 gr. d'acide chlorhydrique conc. et puis une grande quantité d'eau.

On essore le précipité jaune formé, on le lave plusieurs fois à l'eau, on le sèche et on le fait recristalliser dans l'alcool. Les cristaux jaune orangé obtenus fondent vers 140°.

L'analyse élémentaire correspond au carbure diéthylénique (XIII) résultant de l'élimination de deux molécules d'eau entre les deux oxydryles et les hydrogènes voisins.

Analyse. — Subst., 0gr,1425; CO^2, 0gr,4862; H^2O, 0gr,0882. — Trouvé : C 0/0, 93.05; H 0/0, 6.88. — Calculé pour $C^{16}H^{14}$: C 0/0, 93.20; H 0/0, 6.79.

La déshydratation a eu donc lieu ainsi :

$\longrightarrow$

Le diéthylidène-9.10-acénaphtène n'a pas encore été signalé. C'est un corps jaune orangé, très soluble dans l'éther, le benzène, l'acétone, le chloroforme, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool à froid, assez soluble à chaud.

Oxydation du diéthylidène-9.10-acénaphtène. — On dissout 1 gr. de carbure dans 10 gr. d'acide acétique cristallisable, on chauffe jusqu'à l'ébullition et on ajoute ensuite, en petites portions, 6 gr. de bichromate de sodium finement pulvérisé.

L'oxydation a lieu immédiatement. On chauffe ensuite quelques minutes, on ajoute de l'eau, on refroidit et on essore le précipité.

On dissout le précipité dans une solution saturée de bisulfite de sodium, on décompose la solution chaude par de l'acide sulfurique dilué et on essore ensuite l'acénaphtènequinone obtenue.

Le point de fusion et l'épreuve du mélange m'ont montré qu'en effet c'est de l'acénaphtènequinone.

L'oxydation a eu donc lieu ainsi :

$$\xrightarrow[CH^3COOH]{Cr^2O^7Na^2} \qquad + 2CH^3COOH$$

Les deux doubles liaisons éthyléniques (9 et 10) du diéthylidène-acénaphtène sont détruites par le mélange chromique et on obtient d'une part l'acénaphtènequinone et d'autre part l'acide acétique.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Bucarest.)

N° 80. — Teneur en Ca et Mg de quelques plantes de la région méditerranéenne;

par M. E. CANALS et M[lle] G. DAUCAN.

(10.5.1928.)

Il y a quelques années l'un de nous (1), indiquait après une mise au point des méthodes de dosage du calcium et du magnésium dans des milieux complexes, la teneur en Ca et Mg de quelques plantes xérophiles et hygrophiles de la région méditerranéenne. Les résultats obtenus étaieut en trop petit nombre pour permettre de donner des conclusions fermes, mais il semblait se dégager pourtant de ce travail les faits suivants :

1° Le magnésium est plus abondant dans les feuilles que dans les tiges;

2° Les plantes herbacées et sutfrutescentes hygrophiles sont plus riches en Mg que les plantes xérophiles. C'est l'inverse pour les fougères;

3° Parmi les plantes grasses celles des terrains salés sont relativement pauvres en Mg.

Des dosages supplémentaires (2), mais insuffisants, sur d'autres plantes de la même région, effectués par la suite ne changeaient rien aux conclusions précitées.

D'autre part, on sait que les conceptions de Lœw sur la toxicité du Mg pour les plantes vertes et l'action antagoniste du Ca, ont suscité de nombreux travaux, mais les auteurs se sont surtout adressés aux plantes cultivées auxquelles ont fournissait des sels de calcium et de magnésium en proportions variables. Désireux d'examiner les variations du facteur de Lœw chez des représentants authentiques de la végétation spontanée, d'une région naturelle, nous avons fait nos prélèvements dans les garrigues et dans les terrains salés de la région de Montpellier.

Les récoltes ont été faites à la même époque, au début de la végétation (mois de mars). Les feuilles et tiges soumises à l'analyse étaient au préalable débarrassées de toutes traces de terre ou de poussière. Les méthodes de dosage du Ca et du Mg utilisées ont été celles préconisées par l'un de nous (3).

Nous donnons avec les nouveaux résultats ceux précédemment obtenus (Tableau I).

Quelques espèces ont pu être l'objet d'une enquête plus détaillée, en ce sens que les prélèvements ont été exécutés à trois époques différentes (mars, juillet, octobre).

Les résultats obtenus figurent dans le tableau II.

(1) E. Canals. Du rôle physiologique du magnésium chez les végétaux. Thèse de doctorat sciences, Paris, 1920.

(2) E. Canals, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. **31**, p. 186.

(3) E. Canals. Dosage du Ca et du Mg dans différents milieux salins, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922 t. **31**, p. 186.

TABLEAU I.

Tableau des quantités de Ca et Mg contenus dans les plantes de la région méditerranéenne.

Mois de Mars.

	Feuilles			Tiges		
	Ca 0/0 des cendres	Mg 0/0 des cendres	$\frac{Ca}{Mg}$	Ca 0/0 des cendres	Mg 0/0 des cendres	$\frac{Ca}{Mg}$
I. — VÉGÉTAUX LIGNEUX (arbres et arbustes).						
Quercus Ilex	27.9	2.2	12.6	32.0	1.0	32.0
Rhamnus alaternus	27.8	4.0	6.8	24.0	2.1	11.4
Phyllirea angustifolia	26.0	3.3	7.8	14.8	3 0	4.8
Pistacia Lentiscus	27.0	5.4	5.0	22.5	2.9	7.7
Pistacia Terebinthus (feuilles caduques)	11.4	2.6	4.0			
Quercus coccifera	26.5	3.3	8.0	24.9	2.6	9.5
Ficus carica (feuilles caduques)	22.1	3.5	6.3	20.0	3.1	6.4
Laurus nobilis	19.3	2.3	8.3	13.9	1.03	13.4
Puuica granatum (feuilles caduques)	28.9	4.0	7.2			
Crataegus monogyna	24.2	2.4	10.0			
Prunus fruticans	47.3	3.5	4.9			
Buxus sempervirens	22.9	3.5	6.5			
Quercus suber. (silicicole)	10.3	4.0	2.5	22.2	2.5	8.8
Sarothamnus scoparius (silicicole)	20.2	2.3	8.7			
II. — PLANTES SUFFRUTESCENTES OU HERBACÉES.						
a) *Xérophiles.*						
Lavandula latifolia	27.6	1.2	23.0	19.6	1.1	17.8
Cistus monspeliensis	20.0	1.3	15.3	29.0	0 9	32.2
Enphorbia Characias	23.1	1.48	15.6	15.8	0.8	19.7
Cruciauella maritima (Sommités fleuries)	20.8	2.4	8.6			
Euphorbia Paralias	15.9	2.6	6.1	12.4	1.9	6.5
Teucrium Polium (Sommités fleuries)	18.2	2.6	7.0			

TABLEAU I *(suite)*.

	Feuilles			Tiges		
	Ca 0/0 des cendres	Mg 0/0 des cendres	$\frac{Ca}{Mg}$	Ca 0/0 des cendres	Mg 0/0 des cendres	$\frac{Ca}{Mg}$
b) *Hygrophiles.*						
Helosciadium nodiflorum.	10.6	2.59	4.09	2.8	2.0	1.4
Sambucus Ebulus........	17.0	3.18	5.3	8.02	2.3	3.4
Scrophularia aquatica....	16.8	4.08	4.1	10.7	3.2	3.3
III. — PLANTES GRASSES.						
a) *Calcicoles.*						
Umbilicus pendulinus....	22 8	2.0	11.4			
Sedum album............	24.6	3.5	7.0			
Sedum altissimum	29.7	5.7	5.2			
b) *Halophiles.*						
Saaeda fruticosa.........	3.5	1.6	2.1	5.9	2.6	2.2
Obione portulacoïdes.....	3.2	2.2	1.4	3.6	1.7	2.1
Salicornia fruticosa	2.2	2.1	1.04	5.0	2 6	1.9
Salicornia sarmentosa (Tiges jeunes)..........	»	»	»	1.76	2.1	0.83
Salsola soda (Tiges et feuilles jeunes)........	2.36	2.89	0.81			
c) *Rudérales.*						
Portulaca oleracea	11.02	3.5	3.1	14.2	1.7	8.3
d) *Naturalisées.*						
Opuntia Ficus indica (cladodes)................				16.8	5.9	2.7
IV. — FOUGÈRES.						
Adianthum Capillus-Veneris (Frondes).........	13.2	1.67	8.0			
Asplenium Trichomanes (Frondes).............	27.8	3.5	7.9			
Ceterach officinarum (Frondes).............	27.3	3.9	7,0			

TABLEAU II.

Variations de la teneur en Ca et Mg de certaines plantes méditerranéennes à différentes époques de la végetation.

	MARS			JUIN-JUILLET			OCTOBRE		
	Ca 0/0 de cendres	Mg 0/0 de cendres	Facteur $\frac{Ca}{Mg}$	Ca 0/0 de cendres	Mg 0/0 de cendres	Facteur $\frac{Ca}{Mg}$	Ca 0/0 de cendres	Mg 0/0 de cendres	**Facteur $\frac{Ca}{Mg}$**
Pistacia Terebinthus..	11.4	2.8	4.0	26.7	4.6	5.8	35.5	4.9	**7.2**
Buxus sempervirens ..	22.9	3.5	6.5	28.2	3.7	7.6	27.6	3.2	**8.6**
Punica granatum......	21.3	2.7	7.8	29.6	3.0	9.8	28.9	4.0	**7.2**
Crataegus monogyna..	24.2	2.4	10.0	27.4	2.6	10.5	37.5	3.1	**12.0**
Prunus fruticans......	17.3	3.5	4.9	19.6	3.4	5.7	28.6	2.9	**9.9**
Sedum altissimum....	33.9	5.0	6.7	37.0	1.9	19.4	34.8	1.8	**19.3**

La comparaison des feuilles d'un même rameau récoltées au même moment sur quelques-unes de nos plantes a donné les résultats suivants :

TABLEAU III.

Teneur en Ca et Mg des feuilles d'une même plante.

		Ca 0/0 des cendres	Mg 0/0 des cendres	**$\frac{Ca}{Mg}$**
Buxus sempervirens (mois de mars)	Feuilles vert pâle (jeunes).	22.9	3.5	**6.5**
	Feuilles vert foncé (âgées).	27.7	3.8	**7.2**
Punica granatum (mois d'octobre)	Feuilles encore vertes	28.9	4.0	**7.2**
	Feuilles jaunies..........	35.5	2.2	**16.1**

Enfin nous avons analysé les feuilles de deux de nos plantes grasses récoltées à un an de distance dans la même localité afin de constater les variations annuelles du facteur de Lœw :

TABLEAU IV.

Teneur en Ca et Mg de feuilles récoltées à un an de distance.

		Ca 0/0	Mg 0/0	$\frac{Ca}{Mg}$
Umbilicus pendulinus.	Année 1926 (Mars).....	22.8	2.0	11.4
	Année 1927 (Mars).....	22.8	1.9	12.0
Sedum altissimum....	Année 1926 (Mars).....	29.7	5.7	5.2
	Année 1927 (Mars)... .	33.9	5.0	6.7

Conclusions.

En reprenant d'abord les conclusions déjà énoncées on voit que :

1° A l'exclusion de deux plantes grasses des plus spécialisées (*Salicornia fruticosa*, *Suaeda fruticosa*), chez les Phanérogames le magnésium est plus abondant dans la feuille que dans la tige;

2° Dans les plantes suffrutescentes ou herbacées les espèces xérophylles sont sensiblement plus pauvres en Mg que les hygrophiles. Ainsi se manifeste pour ces végétaux un certain parallélisme entre nos résultats et ceux obtenus par STOKLASA dans ses recherches sur l'aluminium :

3° Parmi les plantes grasses les espèces des terrains salés sont relativement pauvres en Mg; *Sedum altissimum et Opuntia Ficus indica*, non halophiles sont les plus riches.

Ainsi se trouvent conlirmées avec ces nouveaux dosages nos principales conclusions antérieures.

Avec les feuilles d'un même végétal cueillies à des époques différentes ont constate le fait, déjà connu, que le calcium augmente avec l'âge de la feuille, mais on voit que les variations du magnésium sont peu sensibles sanf pour *Sedum altissimum* où la proportion de Mg trouvée dans la plante récoltée en octobre est environ trois fois plus petite que celle de la plante du mois de mars.

Avec les feuilles vertes et jaunies prises sur la même plante au même moment on trouve encore un résultat analogue : augmentation du pourcentage de Ca.

Si nous examinons maintenant le facteur de chaux de Lœw on constate qu'il est très variable dans les différents groupes de plantes : tantôt plus élevé dans les feuilles que dans les tiges et vice versa. Pourtant à une exception près, chez les végétaux ligneux examinés (*Phyllirea angustifolia*) il est plus élevé dans les tiges que dans les feuilles. Il en est de même chez les plantes grasses halophiles. L'inverse se constate pour les plantes suffrutes-

centes hygrophiles alors que les xérophiles du même groupe possèdent des facteurs tantôt supérieurs dans les feuilles tantôt supérieurs dans les tiges.

Il ne se dégage donc rien de bien caractéristique de l'examen du facteur de chaux.

Pourtant il n'est pas sans intérêt de noter que ce facteur varie peu d'une année à l'autre pour la même plante récoltée à la même époque et sur le même sol.

D'autre part, chez les plantes grasses halophiles ils atteint les valeurs les plus petites : chez *Salsola soda*, il est même inférieur à l'unité.

Mais plus intéressante est la connaissance de la valeur du facteur, pendant la durée de la végétation : il augmente en général, avec l'âge de la feuille ce qui semble bien indiquer la suprématie que prend le calcium avec la vieillesse, c'est-à-dire dans la sclérose des tissus.

Donc, la haute teneur du calcium dans la feuille ne serait peut-être pas en faveur d'un rôle physiologique important de ce métal dans cet organe. Il paraît plutôt y jouer un rôle plastique, rôle qu'avait bien mis en lumière Mlle Robert (4) pour la plante entière.

Au contraire, on connaît bien le rôle de première importance que joue le magnésium dans la feuille, il suffit, nous croyons, de rappeler simplement la situation que cet élément occupe dans l'œtiophylline pour qu'il soit inutile d'insister.

(4) Th. Robert. Le rôle physiologique du calcium chez les végétaux. Thèse Sciences, Paris, 1915.

UN ASPECT
DU PROBLÈME DE LA VALENCE
EN CHIMIE MINÉRALE

Conférence faite devant la Société chimique de France le 23 mars 1928.

Par M. Paul DUTOIT
Professeur à l'Université de Lausanne.

Monsieur le Président, Mesdames, Messieurs,

La Société chimique me donne la parole, pour la seconde fois dans une de ses séances. Cette bienveillance m'est d'autant plus précieuse que je sais la devoir au souvenir que vous gardez à mon regretté maître Philippe Guye. Il avait conquis votre estime et votre amitié ; c'est à lui que vous pensiez en appelant un représentant si peu qualifié de son école pour vous entretenir d'un des aspects du problème de la valence en chimie minérale.

***

La notion de valence paraissait simple, il y a une cinquantaine d'années, lorsque la chimie organique prenait le développement que vous savez, grâce aux formules de constitution. Les valences étaient considérées comme des liaisons rigides, à des positions déterminées des atomes. La formule est une véritable image de la molécule ; image que les nouvelles méthodes physiques d'analyse ont prouvée remarquablement fidèle.

La même représentation s'avérait par contre décevante dans le domaine de la chimie minérale. Les formules de constitution, établies « par analogie » ne renseignent plus aussi bien sur les différentes fonctions chimiques ; elles ne suggèrent plus toujours la synthèse. Il est impossible de décider entre plusieurs formules d'un même corps alors que la même difficulté finit toujours par être résolue lorsqu'il s'agit de molécules organiques simples.

On comprend, à distance, que le pays où la chimie minérale moderne est née, soit aussi celui où la notation atomique ait ren-

contré le plus de résistances, parce qu'elle semblait inséparable, à ses débuts, de la notion de direction et de fixité des valences. La notation par « équivalents », stérile en chimie organique, était encore féconde en chimie minérale. Considérée comme instrument de travail elle était même préférable.

Il fallut introduire des notions nouvelles. Celle de la polarité des valences d'abord, chère à Berzélius, et sur laquelle Mendéléef fonda son système périodique. Un élément est lié par des valences positives à un élément plus électronégatif et par des valences négatives à un élément plus électropositif.

La règle de 8, qui fixe au maximum à 8 la somme arithmétique des valences polaires d'un élément, et la règle qui donne à la valence positive maximum d'un élément le chiffre du groupe auquel il appartient dans la classification périodique, sont bien antérieures aux théories de la constitution des atomes, puisqu'elles datent de Mendéléef.

Par définition, *la somme algébrique des valences polaires des différents atomes qui forment une combinaison est égale à zéro lorsqu'il s'agit de molécules et est égale à la charge de l'ion dans tous les autres cas.*

La valence polaire est ainsi déterminée par la mesure de la charge des ions élémentaires ou du produit de la réaction de ces ions avec l'eau. On dira que la valence 6 du chrome dans l'ion chromate est certaine parce qu'il a fallu dépenser 6 faradays pour dissoudre un atome gr. de Cr en milieu alcalin et que le produit de cette dissolution a été un ion divalent de formule CrO_4.

Les valences des métaux à leurs différents états d'oxydation ont été fixées de cette manière, ainsi que celles de quelques métalloïdes, mais les valences des éléments à faible électroaffinité, qui ne sont ni dissous anodiquement, ni précipités cathodiquement, échappent à la détermination directe. Il en est de même des valences dans les combinaisons insolubles ou non conductrices. On raisonne alors par analogie. La loi de la somme algébrique des valences polaires conduit à attribuer à l'oxygène la valeur — 2 dans toutes les combinaisons pour lesquelles la détermination directe est possible, à la seule exception des peroxydes qui ont des caractères assez accentués pour être reconnus à priori. L'hydrogène contenu dans les combinaisons solubles manifeste toujours la valence + 1. La probabilité pour qu'il en soit de même dans les combinaisons qui ne se prêtent pas à une mesure directe est grande. On dira donc que N est à la valence — 1 dans l'hydrazine NH^2OH et à la valence + 1 dans l'acide hyponitreux $H^2N^2O^2$, que Ca est à la valence polaire 0 dans le composé $Ca(NH^3)^6$, obtenu par simple fixation d'ammoniac sur le calcium métallique.

Une différence essentielle apparaît ainsi entre les valences de la chimie organique — qui sont des liaisons — et les valences polaires. Une liaison égale à zéro est une absence de liaison; une valence polaire égale à zéro précise que l'élément considéré est à l'état atomique, sans charge électrique.

L'identité du terme de valence pour désigner deux propriétés si différentes a été cause de bien des confusions. M. G. Urbain, dans

une conférence récente, proposait de désigner les valences polaires par l'expression « valences de Faraday » qui précise la manière dont la valence est fixée. D'autres auteurs ont proposé le terme « valence électronique », « valence principale », etc. Le mot de charge serait le meilleur, s'il ne heurtait pas une tradition aussi solidement établie. L'accord se fera, je pense, sur « valence », sans qualificatif, ceux-ci étant réservés pour désigner les autres modes de liaison des atomes (covalences, valences coordinatives, etc.). Dans la suite de cet exposé le mot de valence se rapportera toujours aux valences polaires.

La seconde notion dont la chimie minérale a eu besoin, pour établir ses formules de constitution, a été introduite — après quelque résistance — par Werner. L'exemple de $Ca(NH^3)^6$ est typique des indices de coordination. Les six molécules neutres de NH^3 sont fixées à l'atome neutre de Ca par des liaisons qui ne font pas intervenir les charges électriques des constituants. En disant que l'indice de coordination de Ca est 6 dans le composé $Ca(NH^3)^6$, Werner ne fait, en réalité, aucune hypothèse nouvelle : il exprime une vérité analytique. L'analyse chimique seule fixe l'indice de coordination. Le service que Werner a rendu à la science fut de démontrer que des atomes neutres, des ions positifs ou négatifs, des molécules même, peuvent posséder un indice de coordination, c'est-à-dire être capables de fixer un nombre déterminé d'autres molécules, d'autres ions ou d'autres atomes et que la valence polaire intervient seulement pour régler la charge du complexe (ion ou molécule) formé lors des opérations précédentes.

Chacun sait combien la notion de la coordination fut féconde et quel domaine elle a ouvert à la chimie.

Un examen d'ensemble des combinaisons coordinatives met d'abord en évidence le rôle particulier de l'indice 6, résumé dans les deux postulats suivants :

1° L'indice de coordination de 6 par atome ou ion élémentaire n'est jamais dépassé (les très rares exceptions où l'on observe 7 et une fois 8 sont à réserver) ;

2° A partir de la deuxième période, tous les éléments dont les ions positifs forment des combinaisons coordinatives possèdent dans celles-ci un indice de coordination allant jusqu'à 6. Les combinaisons dans lesquelles l'indice est 6 ne sont souvent pas stables et ne peuvent exister qu'en solution très concentrée et partiellement dissociées, mais l'indice 6 se manifeste toujours. Cette régularité ne sera pas admise sans autre. On lui opposera la constance de l'indice 4 dans les complexes platineux, cobalteux, etc. On lui opposera aussi les calculs de Magnus d'après lesquels les ions positifs divalents dont la structure comporte un noyau extérieur de 8 électrons peuvent avoir au maximum l'indice 4.

A l'appui de la règle, je signalerai les données calorimétriques qui sont formelles, bien que pour la plupart inédites. Il est facile de suivre les réactions successives qui se passent lorsqu'on ajoute à la solution d'un sel métallique un autre sel, un acide, une base ou encore une solution non conductrice contenant des molécules capables de se fixer coordinativement. Un thermomètre sensible

servira d'indicateur de « fin de réaction ». Or les résultats analytiques obtenus par cette méthode sont absolument nets. Il y a dégagement de chaleur jusqu'à ce que l'indice 6 soit atteint.

L'addition de NaOH à un sel quelconque de sodium, NaCl par exemple, provoque un dégagement de chaleur q_1 correspondant à la combinaison NaOH,NaCl, puis un dégagement q_2 correspondant à 2NaOH,NaCl, et enfin q_5 correspondant à 5NaOH.NaCl.

Il en est de même pour les autres sels alcalins et l'alcali correspondant, avec cette réserve que le premier complexe n'a pas toujours la formule MOH.MA, mais souvent 3MOH.4MA ; tandis que les suivants ont les formules à 2,4 et 5 molécules d'alcali pour une molécule de sel (chlorure, sulfate, chlorate, etc.). Les sels de Li présentent la particularité, déjà observée dans l'ammine, d'un groupe de deux atomes comme centre du complexe : $Li^2(NH^3)^8$, 2LiCl.LiOH, 2LiCl.3LiOH, 2LiCl.5LiOH, 2LiCl.10LiOH. La valence 6 est très peu stable dans tous ces cas. Le complexe au maximum n'existe qu'en solution très concentrée, tandis que l'indice inférieur le plus stable se manifeste encore par les mesures physico-chimiques dans les solutions $n/25$ des sels alcalins.

Cette constance d'un indice maximum de coordination égal à 6, existant même lorsque le complexe solide ne peut être isolé, est caractéristique des valences de Werner.

Une interprétation physique, basée sur la stabilité des sphères de 8 électrons a été proposée. On sait que la valence positive maximum d'un élément correspond au nombre d'électrons périphériques qu'il peut perdre pour donner un ion de même structure que celle du gaz noble qui le précède dans le tableau de Mendéléef, et que la valence négative maximum correspond aux électrons qu'il peut fixer pour prendre la structure du gaz rare suivant. On conçoit que les 8 électrons déterminent un système à symétrie cubique comportant 6 positions à potentiel maximum. Il y aurait alors une « polarité » des valences de coordination, sans rapport avec la polarité des valences de Faraday, variant pour les ions d'un même élément avec la charge de l'ion, mais spécifique pour chacun de ces ions *.

Les calculs de Magnus ne font pas état de cette polarité; ils sont basés sur l'attraction que l'ion central exerce sur les ions de signe contraire fixés coordinativement (ou sur les molécules dipôles) et sur la répulsion des ions de même signe, mais ils n'ont pu être appliqués qu'à des ions possédant la structure des gaz nobles. Les calculs sont de ce fait encore grossiers ; leur intérêt est de rappeler au chimiste, sous une forme condensée, un ensemble de remarques expérimentales (impossibilité de fixer beaucoup d'ions sur un petit atome sauf si ces ions sont eux-mêmes très petits, etc.). Ils expli-

* La chimie minérale n'a pas encore fait intervenir cette polarité dans ses spéculations ; elle se borne à constater, sans le prévoir, qu'un même ion (Fe^{+++} par ex.) donne des complexes très stables lorsque les valences de coordination sont saturées par des ions CN^-, et peu stables lorsqu'elles le sont par des molécules NH^3, tandis qu'un ion voisin (Cr^{+++}) présente les caractères exactement inverses.

La polarité de certaines molécules neutres est, par contre, un fait expérimental.

quent aussi pourquoi la réalisation de complexes à indice 6 est si difficile chez les éléments de la première période. De fait le carbone, l'azote et l'oxygène ont l'indice 4 au maximum.

L'indice de coordination 4 du carbone a semblé longtemps devoir être toujours satisfait pour que le complexe soit stable et toute la chimie organique a pu être fondée sur cette propriété remarquable et sur la faible électroaffinité de l'élément. Cependant, lorsque le volume des groupements fixés au C augmente, l'indice 3 devient possible. Le tridiphénylméthyle et d'autres composés à gros poids moléculaire, dans lesquels l'indice de coordination est indiscutablement 3, sont des corps du type de NR^3.

La quadrivalence coordinative de l'azote est moins absolue et celle de l'oxygène l'est encore moins, dans les combinaisons solubles. On la trouve par contre dans les combinaisons solides et l'exemple des sels organiques basiques de glucinium d'Urbain est caractéristique à ce point de vue.

***

Les théories de la polarité des valences et des indices de coordinations permettent d'interpréter deux types extrêmes de combinaisons : entre éléments à très forte électroaffinité et entre éléments à très faible électroaffinité. Dans le premier cas les indices de coordination jouent un rôle négligeable tandis qu'ils sont prédominants dans le second.

Lorsque les combinaisons sont formées d'ions à forte électroaffinité, ceux-ci semblent seuls exister à l'état solide (et même à l'état de solution). Le calcul des chaleurs de formation, du type établi par Born devient possible et est même assez rigoureux. Il ne fait intervenir que les charges et les distances des ions.

Lorsque les combinaisons sont formées d'éléments à très faible électroaffinité, C et N, les valences polaires semblent, au contraire, négligeables par rapport aux valences coordinatives. Tout se passe comme si l'énergie mise en jeu pour modifier la charge de C était infime en regard de l'énergie mise en jeu par la saturation de l'indice de coordination (1).

L'insuffisance des théories de valence est surtout manifeste dans les cas intermédiaires. Cela a fait éclore une série d'hypothèses, basées sur des considérations plus physiques que chimiques. Le point faible de ces théories, dont plusieurs sont séduisantes, est qu'elles ne sont pas encore d'un grand secours aux chimistes, habitués à juger d'une théorie d'après le critère de fécondité. Elles

(1) La notion des valences polaires appliquée au cas des combinaisons CH^4, CH^3Cl, CH^2Cl^2, $CHCl^3$ et CCl^4 implique que le carbone a successivement les valences -4, -2, 0, $+2$ et $+4$. L'indice de coordination 4 étant toujours satisfait, ces combinaisons pourraient être traitées comme des complexes parfaits de C à ces différentes valences polaires. Les essais tentés dans cette direction ne paraissent pas très encourageants. La rotation usuelle me parait encore bien préférable, mais il ne faut jamais perdre de vue que les liaisons des organiciens sont coordinatives et non polaires.

ont aussi contre elles la tradition qui veut que la chimie pure, science encore intuitive et expérimentale, crée elle-même les hypothèses dont elle a besoin pour se développer (ions, électrons, valences), et laisse à la physique le soin de contrôler ces hypothèses et de leur donner force de loi lorsqu'elles correspondent à une réalité.

L'opération inverse, c'est-à-dire l'application à la chimie de théories d'origine purement physique s'est rarement montrée féconde dans le domaine de la synthèse.

C'est donc à un point de vue chimique que je me placerai en admettant le postulat suivant : « *Les différents éléments formant une combinaison minérale possèdent tous une valence polaire déterminée. La formule qui les représente doit mentionner la valence chaque fois que celle-ci n'est pas évidente* » *.

A première vue ce postulat manquera de pertinence pour le physicien et fera figure de truisme pour le chimiste. On lui objectera que la formule N_2O pas plus que la formule $N^0{}_2O^0$ ne représente la constitution réelle de la molécule de protoxyde d'azote : les électrons pouvant avoir des orbites communes, comme dans la molécule H^2.

On lui objectera aussi, et cela est plus grave, que la chimie introduit déjà l'indication de la valence polaire lorsque celle-ci n'est pas douteuse. Vouloir aller plus loin implique donc chaque fois une hypothèse superflue. La question est tout entière dans ce qualificatif. Une pragmatique de la valence polaire — car ce n'est pas autre chose que je vous propose — ne se justifie que par son utilité.

Cette utilité m'a paru évidente du point de vue didactique : les réactions générales de la chimie minérale étant définies par des énoncés valables pour tous les corps. Elle se manifeste aussi par une compréhension plus rapide d'un grand nombre de réactions particulières. Mais surtout, la notation des valences polaires suggère l'existence d'isomères dont quelques-uns sont connus Avant d'aborder ce chapitre, qui présente le plus d'intérêt, je voudrais effleurer le point de vue didactique.

*
* *

Les réactions générales de la chimie minérale sont coordinatives, ou polaires. Dans ce dernier cas rentrent les oxydations et les réductions (augmentation ou diminution de la valence positive) et les décompositions sous l'influence de la température, du milieu acide ou basique. L'élément à la valence maximum passe à une

* La formule N^2O indiquerait que les deux atomes d'azote sont à la valence polaire + 1 et l'atome d'oxygène à la valence — 2. La formule $N^0{}_2O^0$ indiquerait que les atomes d'azote et d'oxygène sont à la valence polaire zéro et reliés coordinativement. La formule S^2O^3 du sesquioxyde de soufre impliquerait pour les deux atomes de S la valence + 3, tandis que la formule $S^{VI}.S^0O^3$ indiquerait qu'un atome de soufre est à la valence + 6, l'autre à la valence 0 et qu'ils sont liés coordinativement, ce qui est représenté dans la formule par un point, etc.

valence inférieure en libérant un autre élément électronégatif. L'élément à la valence minimum passe à une valence supérieure, en libérant un autre élément électropositif. L'élément à une valence intermédiaire passe en partie à la valence supérieure, en partie à la valence inférieure, à condition que ces dernières soient stables dans les conditions de l'expérience. C'est le schéma bien connu des dissociations du type :

$$3\ Mn^{VI} \rightarrow 2\ Mn^{VII} + Mn^{IV}$$
$$3\ Cl^{I} \rightarrow 2\ Cl^{-I} + Cl^{V}$$
$$4\ Cl^{V} \rightarrow 3\ Cl^{VII} + Cl^{-I} \quad \text{etc.}$$

On ne peut pas concevoir une décomposition minérale autrement que par ces schémas généraux. *L'intérêt qu'il y a de préciser la valence, lorsque celle-ci n'est pas évidente, réside surtout dans le fait que la formule suggère alors les produits de décomposition, d'oxydation et de réduction.*

Les réactions avec changement de valence se poursuivent par une série d'oxydations ou de décompositions successives, chacune d'elles correspondant au schéma général, jusqu'à ce que les nouvelles valences soient plus stables que la valence initiale dans le milieu où s'effectue la réaction. La notion de la stabilité des différentes valences électroniques est donc fondamentale en chimie minérale. Pour caractériser l'élément chlore on dira que la valence — 1 est la plus stable et que la stabilité des valences positives augmente de + 1 à + 3, + 5 et + 7.

Si l'on considère la stabilité des composés solubles d'un élément à une même valence polaire, on remarquera qu'elle est d'autant moins grande que le composé est coordinativement moins saturé (I^3OH plus stable que IOH, complexes de Co^{III} plus stables que les sels normaux de Co^{III}, etc). On sait aussi que le milieu exerce une action prépondérante sur la stabilité des corps. Les acides contenant le métalloïde à une valence positive sont d'autant moins stables que le milieu est plus acide, tandis que l'inverse est vrai des bases.

Il existe encore bien d'autres lois approchées qui, sans faire appel aux notions plus précises de potentiel, guident le débutant et diminuent l'effort de mémoire qui lui est demandé. Appliquant ces règles au composé NH^2OH, par exemple, il remarquera, au seul examen de la formule, que N étant à la valence + 1, la formule se comprend sous la forme $NH.H^2O$. Le corps n'est pas saturé coordinativement, son hydrate sera plus stable ; il fixera en solution un ion H pour donner un ion complexe positif, la base étant cependant plus faible que NH^4OH. La décomposition se fera suivant le schéma $3N^{-I} = N^{-III} + N^0_2$. La valence + 1 de l'N étant très peu stable, le corps pourra être réducteur ou oxydant. Il ne sera cependant oxydant que dans le cas où le milieu est alcalin — et vis-à-vis de réducteurs peu stables en milieu alcalin (oxydation de $Fe(OH)^2$). La préparation par réduction d'un composé azoté à une valence supérieure ne peut avoir lieu qu'en solution très acide.

Toutes ces considérations ne présentent rien de nouveau, la

valence $+1$ de l'azote dans l'hydroxylamine n'étant pas hypothétique.

L'exemple suivant, concernant les combinaisons oxygénées du soufre stables en solution, présente plus d'intérêt à cause du choix arbitraire des valences et des conséquences de ce choix.

Remarquons d'abord que l'indication des atomes avec leurs valences polaires suffit pour caractériser ces corps, tous les acides du soufre étant dibasiques. L'indication $S^{0}.S^{VI}$, par exemple. ne peut se rapporter, de par la définition des valences polaires, qu'à l'anhydride $S^2O^3(S^0.S^{VI}O^3)$ qui existe ou à l'ion $(S^0.S^{VI}O^4)^{=}$ de l'acide $H^2S^2O^4$ correspondant, lequel est encore hypothétique. De même l'indication $S^{II}S^{IV}$ ne peut correspondre qu'à un anhydride, inconnu, ou à l'ion $(S^2O^4)^{=}$ de l'acide hydrosulfureux. Les différents composés du soufre, de l'oxygène et de l'eau sont écrits de cette manière dans le tableau suivant :

Valence -2........	S^{-II}	$S^0.S^{-II}$	à	$S^0_n.S^{-II}$
		$n =$ 1, 2, 3 et 4		
Valence 2 et 4....	$S^{II}S^{IV}$			
Valence 4........	S^{IV}	$S^{IV}S^{IV}$		$S^0.S^{IV}$
Valence 4 et 6....	$S^{IV}S^{VI}$	$S^0.S^{IV}S^{VI}$	à	$S^0_n.S^{IV}S^{VI}$
			$n = 1$ à 4	
Valence 6........	S^{VI}	$S^{VI}S^{VI}$		$S^0.S^{VI}$
	$S^{VI}O^0$	$S^{VI}S^{VI}O^0$		

Le cas des acides à la valence -2 ne suscitera vraisemblablement pas d'objections, car il n'y a pas possibilité de concevoir les polysulfures autrement que par addition d'atomes neutres de soufre fixés coordinativement sur le S du sulfure. Le cas de l'acide hydrosulfureux ne semble pas non plus être discutable, bien que d'autres formules aient été proposées. La formule $S^{II}S^{IV}$ rend compte de la décomposition sous l'action d'une élévation de température ou de l'acidité. Deux atomes de S^{II} passent l'un à la valence S^0, l'autre à la valence S^{IV}, toutes deux plus stables dans les conditions de l'expérience :

$$2S^{II} \rightarrow S^0 + S^{IV}$$
$$2S^{II}S^{IV} \rightarrow S^0.S^{IV} + S^{IV}S^{IV}$$
$$2Na^2S^2O^4 \rightarrow Na^2S^2O^3 + Na^2S^2O^5$$

Cette dernière réaction est bien du second ordre et quantitative, c'est-à-dire sans réactions accessoires.

La formule $S^{IV}.S^0$ des hyposulfites (thiosulfates) prête davantage à discussion, le nom de thiosulfate impliquant déjà qu'un oxygène de l'ion sulfate, à la valence -2, est remplacé par un soufre à la même valence -2. Cette constitution $S^{VI}S^{-II}$ est du reste unanimement admise, bien qu'elle ne corresponde pas à toutes les propriétés des hyposulfites, et que la formule $S^{IV}.S^0$ soit préférable à

cet égard. Les formules coordinatives $\left(O\overset{O}{\underset{O}{S}}S\right)^{=}$ sont identiques dans les 2 cas, la différence ne portant qne sur la valence polaire à attribuer aux 2 atomes de S.

La formule de l'acide dithionique $S^{IV}S^{VI}$ correspond aux propriétés, à la formation et à la décomposition des dithionates; elle semble partout admise maintenant. Un avantage de la notation simplifiée $S^{IV}S^{VI}$ est de mettre mieux en évidence le mécanisme de formation qui ne peut avoir lieu que par oxydation de $S^{IV}S^{IV}$ (et pas de S^{IV}), soit la formation intermédiaire d'un peroxyde de $S^{IV}S^{IV}$ se décomposant par réaction intramoléculaire (O passe à $O^{=}$ et S^{IV} à S^{VI}). La décomposition de l'acide se fait suivant le schéma $S^{IV}S^{IV} \rightarrow S^{VI} + S^{VI}$.

Les formules des acides polythioniques, que je suppose dérivés de l'acide dithionique par fixation d'atomes neutres de S, exigent une démonstration moins sommaire.

1° D'après le tableau précédent on connaîtrait 4 séries de sulfo dérivés, ceux des sulfures (-II), des sulfites (IV), des dithionates (IV et VI) et de l'anhydride sulfurique (VI). Ces composés ont une propriété commune, c'est la faible chaleur de fixation de S^0, toujours de l'ordre de 4 calories. La fixation est exothermique dans le milieu ou elle s'effectue (alcalin pour S^{-II} et S^{IV}, acide pour $S^{IV}S^{VI}$).

2° Le groupe $S^0.S^{IV}$ des thiosulfates étant très stable en milieu neutre ou alcalin, l'addition de sulfite enlève les S neutres fixés coordinativement et laisse $S^{IV}.S^0$ lorsque ce groupement préexiste :

(Hexathionate).....	$S^0_4.S^{IV}S^{VI} + 3S^{IV}$	$S^0.S^{IV}S^{VI} + 3S^0.S^{IV}$
(Pentathionate).....	$S^0_3.S^{IV}S^{VI} + 2S^{IV}$	$S^0.S^{IV}S^{VI} + 2S^0.S^{IV}$
(Tétrathionate).....	$S^0_2.S^{IV}S^{VI} + S^{IV}$	$S^0.S^{IV}S^{VI} + S^0.S^{IV}$

Les trithionates $S^0.S^{IV}S^{VI}$, qui contiennent déjà le groupement $S^0.S^{IV}$, ne réagissent pas avec le sulfite. Toutes ces réactions sont rapides et quantitatives (Raschig); on les retrouve chez les polysulfures.

3° L'ion CN^- a une grande tendance à fixer un atome neutre de S, en solution neutre, pour donner l'ion CNS^-, d'où la réaction :

$$S^0.S^{IV}S^{VI} + CN^- \rightarrow CNS^- + S^{IV} + S^{VI}$$
$$S^0_2.S^{IV}S^{VI} + 2CN^- \rightarrow 2CNS^- + S^{IV} + S^{VI}$$
$$S^0_3.S^{IV}S + 4CN^- \rightarrow 3CNS^- + S^{IV} + S^{VI}$$

Ces réactions se passent à chaud. Le groupement $S^{IV}.S^0$ subsiste à froid :

$$S^0_2.S^{IV}S^{VI} + CN \rightarrow CNS + S^0.S^{IV} + S^{VI}$$
$$S^0_3.S^{IV}S^{VI} + 2CN^- \rightarrow 2CNS + S^0.S^{IV} + S^{VI}$$

Quelques réactions particulières aux polythionates permettent de préciser leur formules :

L'oxydation de l'hyposulfite, en milieu restant neutre ou légère-

meut acide pendant l'oxydation, conduit toujonrs à la formation quantitative de tétrathlonate (oxydation par I^2, $FeCl^3$, H^2O^2 en milieu acétique, etc.). On pourra représenter le tétrathionate par la formule $S^0.S^{IV}S^{VI}.S^0$.

Si les atomes de S dans le tétrathionate sont fixés l'un sur S^{IV} et l'autre sur S^{VI}, l'hexathionate devra avoir la formule symétrique $S^0_2.S^{IV}S^{VI}.S^0_2$ et se former chaque fois que du soufre naissant se trouve en présence de tétrathionate dans un milieu très acide.

MM. Weitz et Achtenberger viennent d'établir qu'en mélangeant $NaNO^2$, HCi et $Na^2S^2O^3$ et en évaporant la solution, il se précipite de l'hexathionate très pur. La liqueur contient du tétrathionate, mais pas de trithionate et de pentathionate. Cette réaction est intéressante, non seulement parce qu'elle a permis de préparer une grande quantité d'hexathionate pur dont l'existence semblait douteuse, mais parce qu'elle établit entre $S^4O^{6=}$ et $S^6O^{6=}$ le même parallélisme qu'entre $S^3O^{6=}$ et $S^5O^{6=}$.

La représentation des polythionates avec valences polaires a l'avantage de faciliter la compréhension de leurs nombreuses réactions particulières ainsi que de leurs réactions de formation à partir de $Na^2S^2O^3$ et de S^2Cl^2 *, mais l'étude détaillée de ces réactions sort du cadre de cette conférence.

La manière rationnelle dont on retrouve ainsi des réactions qui paraissent très compliquées m'a convaincu de l'utilité des formules proposées pour les hyposulfites, les polythionates et le chlorure de soufre; elle m'a convaincu aussi que l'unification de la nomenclature des acides du soufre était prématurée et je vous demande la permission de dire deux mots de cette question.

Lorsque Gay-Lussac appelait « hyposulfureux », l'acide du sel découvert par Chaussier, cela correspondait aux notions de l'époque. La désignation d' « acide thiosulfurique » proposée plus tard par Wagner correspond à une nouvelle conception théorique. Si le groupement S^0S^{IV} était admis, le nom deviendrait « acide sulfosulfureux ». Ne s'est-on pas trop pressé de débaptiser l'acide de Gay-Lussac! D'autres modifications à la nomenclature me paraissent aussi peu désirables. Pourquoi changer le nom « d'hydrosulfureux », duquel Schutzenberger baptisait l'acide qu'il venait de découvrir. et surtout pourquoi l'appeler hyposulfureux au risque de créer des confusions continuelles puisque ce nom est appliqué ailleurs à $H^2S^2O^3$. Le véritable acide hyposulfureux est l'acide sulfoxylique; comment le désignera-t-on si l'on parvient à préparer ses sels minéraux!

L'acide dithionique est un acide hyposulfurique, mais si les polythionates en dérivent pourquoi le débaptiser, alors qu'on garde le terme de polysulfures pour des corps qui sont indiscutablement des sulfosulfures. Le développement des théories de valence permet

* Le chlorure de soufre est représenté par $S^0.S^{II}Cl^2$. Cette dernière formule paraît rationnelle. La fixation de S^0 sur SCl^2 dégage 4 calories, comme la fixation de S^0 sur S^{IV} ou sur $S^{IV}S^{VI}$. L'atome S^0 peut encore fixer du soufre coordinativement (solubilité de S dans S^2Cl^2, existence probable de S^4Cl^2).

de prévoir une nomenclature plus rationnelle dans un avenir prochain, peut-être de simples numéros 2.4, 4.6, 4.0, etc., comme en chimie organique.

La constitution de l'acide de Caro et de l'acide persulfurique a été représentée dans le tableau général des acides du S par le groupement $S^{VI}O^{0}$ et $S^{VI}S^{VI}O^{0}$, signifiant qu'ils contiennent un atome d'oxygène neutre. Cela ne modifie pas les formules coordinatives, mais précise le caractère de peroxydes de ces acides. La notion des valences polaires exige de faire un choix entre deux hypothèses, seules possibles. Atome d'O neutre ou O à la charge-1. Le peroxyde de Ba, par exemple, pouvant être soit $Ba^{II}O^{-II}.O$ ou $Ba^{II}O^{-}O^{-}$.

Les deux formules mettent en évidence les propriétés oxydantes particulières des peroxydes. L'existence d'un atome d'O dont les valences de coordination ne seraient pas saturées, rend compte de l'affinité des peroxydes pour les corps contenant un autre atome coordinativement non saturé (formation de peroxydes successifs, K^2O, K^2O^2, K^2O^3, etc., solubilité des peroxydes dans l'éther). Elle fait prévoir des isomères qui n'ont pas encore été préparés mais est incompatible avec la formule de divers peroxydes. Un composé comme NH^4CrO^5 ne serait poiairement saturé que s'il contenait un O à la valence -1 ou s'il avait un poids moléculaire double, ce qui serait à vérifier.

Les données thermochimiques ne sont pas comparables, car les chaleurs de formation déterminées se rapportent presque toujours uniquement aux peroxydes solides. Dans ce dernier cas, la chaleur de formation du réseau, d'autant plus grande que les atomes qui le forment ont des dimensions plus voisines, peut masquer une régularité qui, de fait, ne se manifeste pas.

Il ne semble pas que la notation de la valence polaire de l'oxygène des peroxydes ait un avantage pratique, sauf pour des corps qui ne seraient pas généralement considérés comme peroxydes (NO^2, ClO^2, etc.). Dans le cas des peracides du soufre elle montre simplement l'analogie entre l'équilibre $S^{VI} + S^{VI}O^{0} \rightleftarrows S^{VI}S^{VI}O$ et l'équilibre $2S^{VI} \rightleftarrows S^{VI}S^{VI}$.

Le sesquioxyde de S auquel la formule $S^{VI}S^{0}$ a été attribuée, et qui est soluble dans l'acide sulfurique, n'a pas été assez étudié au point de vue physico-chimique pour que la formule ait d'autre valeur que celle d'une analogie.

La conclusion de cette étude des combinaisons oxygénées du soufre est que le choix des valences sera forcément arbitraire lorsqu'il y a plusieurs atomes de S dans une molécule. Les réactions chimiques caractéristiques déterminent le choix. Je crois qu'elles n'ont pas toujours été judicieusement interprétées et que la nomenclature actuelle — reflets de conceptions basées sur les valences organiques — n'est pas définitive.

* * *

Le même arbitraire se retrouve dans la chimie des autres éléments et ce sont, de nouveau, les formules où l'on admet des

atomes à la valence polaire zéro qui prêtent à discussion et suscitent des résistances. Il semble que la valence zéro ne soit admise en chimie qu'à la dernière extrémité, lorsqu'il est impossible de l'ignorer (combinaison de NH^3 avec les métaux alcalins et alcalino-terreux, de CO avec Ni, Fe, etc., de I^2 avec NaI, IOH, etc., hydrures). Encore dira-t-on souvent de ces corps que ce sont des combinaisons « moléculaires » alors même qu'ils contiennent un seul atome neutre. Le cas des alliages métalliques est typique de cette répugnance à envisager des combinaisons purement coordinatives entre atomes. La prédominance des alliages définis de formule MM', alors que les valences polaires M et M' des constituants ne sont pas identiques, indiquerait cependant à elle seule qu'il s'agit de valences coordinatives.

Un examen de quelques cas où la valence polaire pourrait être zéro offre de l'intérêt, car il pose la question d'une nouvelle isomérie par différence de valences. Il ne faut évidemment pas s'attendre à la rencontrer lorsque les constituants de la molécule auront tous une forte électroaffinité, mais seulement lorsqu'un élément de faible électroaffinité (azote, phosphore, soufre) est combiné à un métal ou à un autre métalloïde.

Azotures. — Le produit, stable à haute température, de la réaction entre l'azote et un métal électropositif est très réactif. Sa formule correspond aux valences de Faraday : Li^3N, Ca^3N^2, etc. Le caractère métallique ne lui a jamais été attribué. Sa décomposition par l'eau ou les acides, en hydroxyde et ammoniaque, est quantitative. La tension de dissociation, lorsqu'elle a été déterminée à haute température, correspond à une dissociation réversible.

La réaction entre l'azote et un métal très peu électropositif (titane, zirconium, tantale, scandium, vanadium) ne se fait pas toujours directement. Il y a souvent plusieurs azotures dont le plus stable correspond à une formule coordinative : TaN, TiN, VN, ZrN, ScN. Ces corps ont l'aspect métallique et sont bons conducteurs de l'électricité. La conductibilité est métallique et pas électrolytique. Les cristaux ont la symétrie cubique (sauf TaN hexagonal). L'analyse aux rayons X (Becker et Ebert, van Arkel) indique que les centres sont neutres. Ces azotures, qui ont été comparés par un auteur à des alliages métalliques, semblent donc indiscutablement être des combinaisons à la valence polaire 0. Tandis que Mg^3N^2 pourrait s'écrire $Mg^{3II}.N^{2\text{-}III}$, l'azoture TiN devrait s'écrire Ti^0N^0.

Les cas intermédiaires, — azotures des métaux à électroaffinité moyenne — étaient intéressants à étudier de près car ils pouvaient fournir des exemples d'isomérie par valence polaire différente.

C'est le chrome qui a retenu mon attention en premier lieu et qui est le point de départ de cette étude. Les industriels savent que le chrome fondu (l'observation est constante pour le ferro-chrome) absorbe l'azote de l'air, en quantité d'autant plus grande que la température est plus élevée et la durée de contact plus grande. Le chrome fondu, maintenu en contact avec de l'azote pendant quelques heures à 1700°, absorbe près de 10/0 d'azote. Des échantillons

chauffés longtemps à une température supérieure titrent jusqu'à 9 0/0 d'azote. Ce métal azoté se dissout dans l'acide sulfurique en donnant quantitativement de l'ammoniaque. Il semble donc contenir un azoture de valence $Cr^{III}N^{-III}$. L'azoture préparé par la réaction $CrCl^3 + NH^3$ a des propriétés toutes différentes. Insoluble dans les acides, il est attaqué par Na^2OH, HClO, fusion oxydante, comme le chrome passif. Il est entièrement dissocié en ses éléments au-dessus de 1400°. Les tensions de dissociation, déterminées par Shukow, correspondent à une dissociation irréversible ; elles dépendent de la quantité d'azote restant dans le produit. Ce phénomène donne l'impression qu'il s'agit d'une solution solide, on l'observe dans la dissociation de tous les nitrures dont la formule ne correspond pas aux valences polaires ; on le retrouve chez les hydrures, et d'une manière générale dans les combinaisons où il faut admettre la valence polaire zéro. Mais l'hypothèse d'une solution solide n'explique pas pourquoi les constituants de ces corps se trouvent toujours dans un rapport atomique simple (1).

Il était intéressant de rechercher si les azotures des métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent aussi exister sous la forme atomique à basse température.

Une étude approfondie de l'azoturation du calcium a été reprise dans mon laboratoire par M. Schnorf et celle de l'azoturation du lithium par M. Haenny. Les métaux, purifiés spécialement à l'usine, furent azotés à différents degrés de division. Par dissolution dans NH^3 liquide, cristallisation dans l'ammine et décomposition de celle-ci à la température de fusion de NH^3, le métal impalpable est dans un état très actif. L'azoturation du calcium se poursuit à la température ordinaire avec une vitesse mesurable.

La réaction est autocalytique, sa constante de vitesse croît jusqu'à 450° mais diminue jusqu'à 600° pour devenir nulle puis augmenter de nouveau régulièrement à partir du point de fusion de Ca. L'azoturation à basse température n'est pas quantitative, il y a déficit de 2 à 3 0/0 d'azote par rapport à la formule Ca^3N^2. Les azotures préparés à basse température ont une tension de dissociation considérable, mais irréversible. L'azote émis se recombinc lentement et la pression baisse. Chaque azoture manifeste ainsi une courbe de tension différente, les valeurs étant d'autant plus faibles que la substance a été maintenue plus longtemps à haute température. Les valeurs publiées par Leu sont environ 10^4 fois pins forte que celles de Kraus et Hard qui sont elles-mêmes un peu trop fortes. Seul l'azoture jaune citron, obtenu par chauffage prolongé au-dessus de 1100°, a des tensions de dissociations réversibles. L'azoture préparé à basse température est noir jusqu'à 350°, puis brun rouge, verdâtre entre 650 et 1100° et jaune citron au-dessus de cette température. Toutes ces observations appuient l'hypothèse de la formation primaire, à basse température, d'un azoture de coordination CaN à forte tension de dissociation, noir

(1) L'analyse aux rayons X des nitrures de chrome solubles et insolubles dans les acides n'a pas encore été faite, elle précisera s'il s'agit bien d'ions dans le premier cas et d'atomes dans le second.

et pyrophorique, se transformant ensuite en azoture de valence Incolore. Ce serait la formation de l'azoture de coordination qui donnerait à la vitesse de la réaction son allure si particulière et qui provoquerait le déficit d'azote fixé à basse température. Les autres substances auxquelles on avait attribué une action catalytique (métaux alcalins, humidité) n'en ont pas lorsque le métal est actif (1). Leur rôle semble se borner à détruire la passivité.

L'azoturation du lithium est très différente. Elle n'est pas autocatalytique. La vitesse de la réaction ne passe pas par un maximum. L'azote est quantitativement fixé à basse température. Par contre, au-dessus de 400°, le lithium fixe davantage d'azote que ne le comporte la formule Li^3N; l'excès peut atteindre 50 0/0 ce qui correspondrait à Li^2N. Cet azoture, traité par l'eau, dégage sous forme d'azote la totalité de l'azote en excès sur la formule Li^3N. La dissociation est réversible, sauf dans la zone de formation de Li^2N entre 400 et 800°.

Il n'y a donc pas d'azoture de coordination LiN mais une combinaison de Li^3N et de N^2. Au-dessus de 800° l'azoture est jaune clair.

Le cas des azotures de Ca et de Li a été traité ici trop longuement peut-être. Il m'a paru intéressant car il semble être identique à celui des azotures de beaucoup d'autres métaux plus difficiles à préparer et pour lesquels les observations sont moins nettes (1).

Hydrures. — Le cas des hydrures ressemble à celui des azotures, mais offre plus de variété : Combinaisons avec les métalloïdes, dans lesquelles H est positif. Combinaisons avec les éléments de faible électro-affinité positive, dans lesquelles H est neutre. Combinaisons avec les éléments à forte électro-affinité positive dans lesquelles H est négatif à haute température.

Les réseaux sont du type NaCl pour les combinaisons à H positif ou négatif, qui sont incolores.

Les hydrures à la valence zéro, c'est-à-dire du type des alliages métalliques : CoH^2, FeH^2, FeH^6, etc., ont un réseau semblable à celui du métal, quelquefois légèrement agrandi; ils sont noirs ou très colorés.

Les types de passage, correspondant à des isomères de valence, existent pour les 3 séries. Il semble que LiH et CaH^2 se forment à basse température par addition primaire de H (Li^0H^0) et passent à la combinaison saline Li^+H^- par élévation de température, car leurs tensions de dissociation à basse température ont exactement le même caractère que celles de l'azoture de calcium noir.

L'étude des hydrures est facilitée par un examen critique et bibliographique récent de Hüttig; elle met en évidence beaucoup de particularités, dues peut-être à l'existence de combinaisons moléculaires (la molécule H^2 se fixant sur l'élément) et à la diffu-

(1) *La lecture des nombreux mémoires consacrés aux nitrures métalliques, de fer principalement, donne l'impression qu'un facteur important, — l'état de passivité du métal réagissant avec l'azote, — a été négligé et que c'est la cause des contradictions évidentes que l'on remarque*

sion de H dans le réseau cristallin, facilitée par la petitesse de l'atome H.

Phosphures. — Les phosphures, moins bien étudiés que les azotures, semblent se comporter symétriquement. Le cas des ***sulfures de phosphore*** pose un très joli problème d'isomérie par différence de valences polaires. On devait s'attendre à trouver deux séries de combinaisons; celles à la valence polaire 0, formées à basse température à partir des éléments et celles où le P est positif et le S négatif, stables aux températures plus élevées et se formant par réaction exothermique.

Il pourrait exister aussi des sulfures mixtes, formés par fixation d'atomes neutres sur les sulfures de valence.

Les trois séries sont connues.

Les sulfures obtenus au-dessous de 100°, par dissolution de soufre dans le phosphore, ou par mélange des solutions de ces métalloïdes dans le sulfure de carbone, ont en général des formules coordinatives semblant indiquer que S et P sont à la valence zéro. Exemple : P^4S, P^2S^4, P^3S^6, P^2S^{12}.

Les sulfures obtenus à chaud ont les formules de sulfures de valence P^2S^3, $P^2S^5(P^4S^{10})$ ou de sulfures mixtes comme $P^4S^3(P^4S^2\text{-}S)$, $P^4S^4(P^4S^3\text{-}S^2)$, P^4S^7, etc.

Le matériel expérimental actuel ne suffit pas pour classer exactement tous ces sulfures : il faudrait connaître les poids moléculaires, les chaleurs de formation et être mieux renseigné sur les réactions de décomposition. Le problème semble cependant aisé à résoudre.

Mesdames et Messieurs,

L'avantage qu'il y a souvent de préciser les valences polaires des constituants d'une molécule minérale vous paraîtrait peut-être plus évident si je multipliais les exemples, mais ce serait abuser de votre temps et de votre trop bienveillante attention. Je dois conclure et le ferai en rappelant que la chimie minérale attache de plus en plus d'importance aux valences fixées par l'électrolyse. Les traités et les répertoires de la fin du siècle dernier étaient encore conçus sur le modèle des traités et des répertoires de chimie organique. Depuis l'on a introduit progressivement une classification des combinaisons des métaux et de quelques métalloïdes basée sur la valence. La chimie du chrome, par exemple, sera divisée en chapitres : chrome à la valence 2, à la valence 3, à la valence 6 et combinaisons à valence indéterminée. Le moment semble venu d'aborder ces combinaisons à valence indéterminée et d'étendre à quelques nouveaux métalloïdes la classification adoptée pour les métaux. L'exposé que vous avez bien voulu me demander n'a pas eu d'autre but que celui — très modeste — de signaler cette direction.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 JUIN 1928.

Présidence de MM. G. URBAIN, *président*,
et G. BERTRAND, *ancien président*.

Assemblée générale.

Les modifications aux Statuts sont adoptées à l'unanimité.

Séance ordinaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. Jean KRANIG, Roger GOALARD, Mlle BRYDOWNA.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Velyco NICOLITCH, ingénieur du Ministère de la guerre serbe, Poudrerie nationale d'Obilitchévo, près Kruchevatz (Serbie), présenté par MM. FOURNEAU et TRÉFOUEL.

M. le Dr Orsini F. F. NICOLA, Viamonte y Paraná à Buenos-Aires (Rép. Argentine), présenté par l'Association chimique argentine.

M. Pierre MONTAGNE, 243, boulevard Raspail, présenté par Mlle MONTAGNE et M. JOLIBOIS.

MM. HUAU SHU-YIN, au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, et Alexandre MAVRODIA, 5, Strada Boteanu à Bucarest (I) Roumanie, présentés par M. BLAISE et Mlle MONTAGNE.

M. André Jean Hubert Marie PAULIN, Dr en médecine, professeur de chimie biologique à la Faculté de médecine de Québec, Hôpital Saint-Michel-Archange, Mastaï près Québec, Canada, présenté par MM. G. BERTRAND et M. MACHEBOEUF.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Sur quelques dérivés des carbures érythréniques, leur allure considérée du point de vue de la transposition allyl-synionique, thèse de doctorat de M. Charles PRÉVOST.

Recherches sur les aldéhydes α-bromées et quelques-uns de leurs dérivés, thèse de doctorat, de M. Albert KIRRMANN.

Sur quelques dérivés éthyléniques para-bromés du benzène et leurs combinaisons organomagnésiennes, thèse de doctorat de M. Raymond QUELET.

Boletin del Instituto Nacional de Investigaciones y experiencias agronómicao y forestales, n° 1 de la 1re année.

Esperienze che contraddicono alla teoria di Féry per l'accumulatore a piombo, de E. DENINA et A. FRATES.

Metodo grafici e formule empiriche per lo studio della dissociazione elettrolitica, de E. DENINA.

Principi termodinamici della fisico-chimica, de E. DENINA.

Solubilities of inorganic and organic compounds, de A. SEIDELL (*Editeur :* Gauthier-Villars et Cie)

Die Arzneispezialitäten und die Frage Ihrer ge Setzlichen Regelung, *de* E. WINCKELMANN (*Editeur :* A. Deichertschen Verlagsbuchhandlung, Leipzig).

Sur la constitution du glucoheptulose et de la glucoheptulite.

MM. Gabriel BERTRAND et Georges NITZBERG décrivent les principales réactions colorées furfuriques de l'α-glucoheptulose et la manière dont ce nouveau sucre se comporte soit avec le brome, soit avec l'amalgame de sodium, en présence de l'eau. L'α-glucoheptulose résiste à l'oxydation par le premier réactif. Il est transformé par le second en un mélange de deux heptites : une inactive qui est de l'α-glucoheptite régénérée et une active, non encore décrite, qu'ils appellent α-glucoheptulite. Ils discutent ensuite les formules de structure probables de l'α-glucoheptulose et de l'α-glucoheptulite.

Sur le dédoublement de l'acide méthylglycineamide phénylarsinique.

MM. E. FOURNEAU et V. NICOLITCH ont dédoublé la méthyltryparsamide (acide méthyl-glycine-amide-phénylarsinique) AsO^3H^2-C^6H^4-NH-CH(CH^3)$CONH^2$, en ses isomères actifs sur la lumière polarisée. Le dédoublement a été effectué à l'aide de la quinine. Le pouvoir rotatoire des acides examinés en solution dans le carbonate de soude, à la dilution de 7 0/0 sous une longueur de 1,5 dm. est de $[a]_D^{20} = \pm 16°$.

Ces acides permettent le dédoublement facile de l'éphédrine synthétique. Après une première cristallisation du sel de la méthyltryparsamide et de l'éphédrine on note déjà pour le chlorhydrate d'éphédrine qu'on retire de ce sel un pouvoir rotatoire de ± 25° environ. Deux ou trois recristallisations du chlorhydrate gauche suffisent pour amener le pouvoir rotatoire à — 33°,28 qui est celui de l'éphédrine naturelle.

A l'occasion de leurs recherches les auteurs ont précisé les conditions de préparation des bromures d'acides bromés et ont constaté que la bromuration des chlorures d'acides s'accompagne presque toujours du remplacement du chlore par le brome avec formation du bromure d'acide bromé.

Modifications à la méthode d'analyse élémentaire organique.

MM. WAHL et J. P. SISLEY font connaître quelques modifications qu'ils ont apportées à la méthode d'analyse organique élémentaire et présentent une grille dont la construction résulte de leurs observations.

La méthode d'analyse organique, qui a été élaborée par les grands chimistes du XIXe siècle, Gay-Lussac, Thénard, Liebig et Dumas est encore couramment utilisée presque sous sa forme primitive. De nombreuses modifications ont cependant été proposées qui toutes peuvent être classées dans les catégories suivantes :

1° Remplacement de CuO proposé par Gay-Lussac par d'autres oxydes, tels que ceux de cérium, de manganèse, ou par des substances catalytiques, mousse de platine, amiante platinée, feuilles de platine ;

2° Les moyens de chauffage qui ont évolué avec les progrès de l'outillage. Le charbon de bois a été remplacé par le gaz et celui-ci finalement par le chauffage électrique ;

3° La combinaison des procédés catalytiques avec les moyens de chauffage électrique ;

4° Les moyens d'augmenter la rapidité des dosages parmi lesquels certaines modifications des groupes précédents ont contribué, mais il faut spécialement envisager les méthodes microchimiques ;

5° Les méthodes qui permettent de doser à la fois les autres éléments comme C, H et N, S, et halogènes ;

6° Les méthodes volumétriques.

Parmi tous ces divers procédés, il a paru intéressant d'essayer une méthode décrite par Heslinga (*Rec. trav. chim.*, t. **45**, p. 551, 1924). Ce procédé est extrêmement rapide, il n'emploie pas d'appareillage compliqué, il est donc à la portée de tout le monde et consiste à brûler la substance, en nacelle, dans un courant d'air, les vapeurs passant sur du bioxyde de manganèse spécialement préparé, mais qui ne peut être régénéré dans le tube même.

MM. Wahl et Sisley, ayant expérimenté ce procédé se sont demandé si la rapidité de cette méthode ne tenait pas plutôt à la faible quantité de matière brûlée qu'à l'action spécifique de MnO^2. Ils ont cherché à appliquer ce principe à la méthode ordinaire au CuO, avec combustion en nacelle et balayage par un courant d'oxygène. La sensibilité des balances (1 à 2 dixièmes de milligr.) permet de n'utiliser des quantités de substance de l'ordre de 60 à 100 mgr. au lieu de 150 à 250. Mais alors, les dimensions du tube à combustion peuvent être considérablement réduites, et par conséquent aussi celles de la grille.

Sur les conseils des auteurs, la maison Neveu a construit une grille cloisonnée en trois compartiments, et dont le chauffage ne nécessite que 6 becs de gaz au lieu de 18 comme habituellement. Dans ces conditions, la durée de la combustion varie entre 25 minutes à 1 heure, ce qui constitue un grand avantage, une moindre dépense de gaz et rend la température de la salle d'analyse plus supportable, surtout en été.

Cette méthode a été appliquée aux composés azotés, sulfurés, halogénés et paraît d'une application générale; elle sera décrite dans le *Bulletin* avec tous les détails nécessaires.

Sur une méthode nouvelle de séparation des glycérides : la diffusion fractionnée. Application à l'étude de l'huile de ricin.

MM. Emile André et Henri Canal exposent le principe d'une méthode nouvelle de séparation des glycérides basée sur les remarques suivantes :

Les principes immédiats contenus dans les divers corps gras végétaux ou animaux. ne sont pas tous aussi difficilement solubles dans les solvants qui ont la réputation de ne les point dissoudre; par épuisement méthodique an moyen de l'un d'eux, convenablement choisi, on peut séparer des fractions de solubilité décroissante. En soumettant celles-ci au même traitement, il est possible d'isoler certains glycérides qui n'avaient pu être obtenus jusqu'ici.

Les auteurs ont imaginé un petit appareil de laboratoire qui permet d'épuiser une certaine quantité d'huile ou de graisse par un volume relativement faible d'un solvant volatil. Ils ont appliqué en premier lieu à l'huile de ricin cette méthode de dissolution fractionnée, en utilisant l'éther de pétrole et ont réussi à isoler : 1° La triricinoléine sensiblement pure dont ils indiquent les principales propriétés physiques et chimiques; 2° un glycéride solide, fondant à 48°-48°,5, qui s'est révélé à l'analyse comme étant une diricinoléomonodioxystéarine. Ces deux composés ont été retirés des fractions de l'huile de ricin qui sont les moins solubles dans l'éther de pétrole. Des fractions les plus faciles à dissoudre, les auteurs ont retiré un autre glycéride solide, fondant à 27-28° et qui parait être une diricinoléostéarine.

Enfin, ils ont pu caractériser très facilement dans les parties qui se dissolvent en premier lieu, l'existence des acides oléique et linoléique.

MM. E. André et H. Canal poursuivent leur recherches sur d'autres huiles; un mémoire détaillé sera publié ultérieurement.

Hydrolyse du bois par les acides dilués.

M. R. Spatz, par une étude méthodique du phénomène arrive aux conclusions suivantes :

1° Les meilleurs rendements sont obtenus pour des durées très courtes de réactions et des pressions élevées.

2° Le bois contient deux corps qui donnent des sucres réducteurs par hydrolyse avec des vitesses d'hydrolyse très différentes. Le premier de ces corps semble être un hétéroglucoside dont le phénol donne par oxydation chromique de la vanilline, le second est la cellulose.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU SAMEDI 9 JUIN 1928.

Présidence de M. BOURION, *vice-président.*

Phénomènes d'orientation chez l'α-méthylcyclohexanone.

M. Ch. BORREL, en son non et au nom de M. CORNUBERT, a exposé les recherches suivantes qui concernent la fonction cétone.

1. — *Phénomènes d'orientation lors de la chloration.* — Il a été montré précédemment que l'action de l'amidure de sodium, suivie d'une alcoylation, conduit surtout à la cétone I à côté d'une petite quantité de l'isomère II :

(I) $-CH^2-CO-C(CH^3)R-$ (II) $-CHR-CO-CH(CH^3)-$

ce fait paraissant bien être un effet d'orientation et non de transposition. M. Cornubert interprète actuellement ce résultat en considérant que la sodation se fait par la portion énolisée de l'α-méthylcyclohexanone, et en admettant que cette fraction énolisée est un mélange des deux énols possibles de cette cétone, énols auxquels il applique la théorie des liaisons doubles polaires. Le sodium et le chlore étant de polarités opposées, il était, par suite, intéressant d'examiner les phénomènes d'orientation lors de la chloration. Les auteurs ont donné les premiers résultats de cette étude qui se poursuit actuellement. Cette réaction a déjà été examinée : 1° par Kötz et Steinhorst [*L. Ann.*, t. **379**, p. 1 ; (1913)] qui déclarent obtenir 1 corps III [Eb. = 98-100° sous 15 mm.] ; 2° par Godchot et Bedos [*C. R.*, t. **181**, p. 919; (1925)] qui estiment qu'il ne se fait que corps IV [Eb. = 78-79° sous 14 mm.] :

(III) $-CHCl-CO-CH(CH^3)-$ (IV) $-CH^2-CO-CCl(CH^3)-$

(Ce dernier travail avait tout d'abord échappé aux auteurs qui prient MM. Godchot et Bedos de bien vouloir les en excuser.) Les auteurs ont reconnu la formation du corps III mais n'ont pas encore pu caractériser nettement le corps IV. La chloration, en présence d'eau et de carbonate de calcium, jusqu'à disparition de ce dernier, leur a donné, à côté de quantités importantes de dérivé dichloré fondant à 42-43° et bouillant à 109-110° sous 11 mm., une portion monochlorée importante passant autour de 76-80° sous 13 mm., et une portion également monochlorée, moins importante, distillant de 85 à 105° sous 11 mm.

Dans un cas, une portion *liquide* distillant vers 110° sous 15 mm. traitée par l'iodure de méthylmagnésium, à conduit à un liquide encore chloré passant à 94-96° sous 42 mm. qui, par le chlorhydrate d'hydroxylamine à froid en présence d'ammoniaque, a fourni une oxime isolée par distillation fractionnée, fondant à 116° après

amorçage avec l'oxime de l'α.α-diméthylcyclohexanone; ce point de fusion s'est maintenu à l'épreuve du mélange. Il y a donc certainement formation au moins d'une petite quantité du dérivé chloré de Kötz et Steinhorst.

2° *Phénomènes d'orientation lors de l'action de l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique.* — MM. Haller et Cornubert ont montré précédemment que l'aldéhyde benzoïque, agissant sur l'α-méthylcyclohexanone sous l'influence de l'acide chlorhydrique, conduit d'une part à une grande quantité d'une combinaison benzylidénique liquide impure, d'autre part à une petite quantité d'un corps fondant à 120°, $C^{21}H^{22}O^{2}$, considéré jusqu'à nouvel ordre comme étant une combinaison tétrahydropyronique.

Les auteurs se sont demandé si ce phénomène d'orientation dépendait grandement des conditions opératoires ou s'il était au contraire sous l'unique dépendance de la constitution de la cétone, ce qui aurait permis de faire des comparaisons sur l'activité relative des atomes d'hydrogéne chez des cétones α-alcoylées. L'expérience a montré que les quantités relatives des deux corps dépendent grandement des conditions opératoires (température, hydracide condensant). Des comparaisons entre cétones ne peuvent donc être faites qu'en opérant exactement dans les mêmes conditions. De plus ayant préparé l'α-méthylcyclohexanone à partir de sa combinaison benzylidénique par action d'une solution concentrée de potasse alcoolique, et ayant fait agir ensuite l'aldéhyde benzoïque sur cette cétone toujours sous l'influence de l'acide chlorhydrique, les auteurs ont obtenu des résultats nettement différents de ceux acquis, dans des conditions déterminées, avec la cétone provenant de l'oxydation du cyclohexanol correspondant. A priori cette différence doit être attribuée aux impuretés de l'α-méthylcyclohexanone d'oxydation; autrement dit des essais comparatifs seraient de plus à faire avec des cétones rigoureusement pures et avec le même échantillon d'aldéhyde.

La combinaison benzylidénique ainsi obtenue est très impure bien que passant à point fixe ; son étude se poursuit.

Phénomènes d'orientation chez la β-méthylcyclohexanone.

Pour des raisons qu'il serait trop long d'énumérer, MM. R. Cornubert et R. Humeau ont été amenés à étudier les phénomènes d'orientation qui se produisent lors de la méthylation de la β-méthylcyclohexanone inactive.

Cette cétone, traitée par l'amidure de sodium et le sulfate de méthyle, a conduit à une série de fractions dont les points d'ébullition se sont étagés de 172 à 192° sous la pression atmosphérique. Leur étude a été poursuivie de deux façons, d'abord par oximation, ensuite par condensation avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

avec l'oxime de la pulénone III, la seconde avec l'oxime de la cétone II, la troisième n'a pu être caractérisée jusqu'alors.

Identification avec l'aldéhyde benzoïque. — La condensation des différentes portions avec cette aldéhyde a conduit à différents dérivés cristallisés fondant respectivement à point fixe à 52-53°, 73°, 90°, 106°,5-107°, 133-137°, 193-196°.

Les corps fondant à 52-53° (jaunâtre) et 73° (blanc) n'ont pu être identifiés jusqu'ici. Ils n'ont du reste été obtenus qu'en petite quantité et ne constituent peut-être pas des espèces chimiques définies.

Le composé fondant à 90° a été identifié avec la benzylidène-pulénone. La pulénone III a été extraite des produits de méthylation eu passant par l'oxime et a présenté les constantes suivantes : Eb. = 182-184°, $d_5^{21} = 0,8871$, $n_D^{21} = 1,4432$, R. M. tr. 41,85, calc. 41,57 sensiblement identique à celles données par Wallaeh (*L. Ann.*, t. **289**, p. 355; 1896). Il faut noter que cet auteur déclare que cette cétone ne donne pas de combinaison benzylidénique « dans les conditions ordinaires »; l'acide chlorhydrique l'a engendrée avec la plus grande facilité (chlorhydrate de cette benzylidénique F. 106°).

Les corps fondant à 106°,5-107 et 134-137° sont des « combinaisons » tétrahydropyroniques » provenant de la cétone II. Cette dernière, qui nous a également donné une combinaison benzylidénique liquide, a été obtenue par la méthode de Kötz à l'oxalate d'éthyle (la β-méthylcyclohexanone inaltérée a été séparée par condensation de l'acide chlorhydrique et la cétone cherchée a été isolée pure en passant par l'oxime). Elle a présenté les constantes suivantes : $Eb_{27} = 76\text{-}77°$, $d_{15} = 0,9060$ $n_D^{15} = 1,4180$. Semicarbazone F. 166°,5-167°, constantes très voisines de celles fournies par Wallaeh [*L. Ann.*, t. **397**, p. 192 (1913)]. Si ces deux corps fondant à 106°,5-107° et 133-137° sont effectivement des combinaisons tétrahydropyroniques, on se trouverait en présence d'un système bicyclique avec attaches en méta, comportant deux isomères qui seraient entre eux comme des isomères cis et trans, en adoptant la formule cyclohexanique de Baeyer, et serait comparable aux systèmes des décalines, décalones, hydrindanones et décahydroquinoléines.

La substance fondant à 193-196° est une « combinaison tétrahydropyronique » dérivant de la cétone IV. Cette dernière a été préparée par hydrogénation au palladium de l'oxyméthylène-β.α-diméthylcyclohexanone, mais la « pyronique » de la cétone ainsi obtenue, tout en présentant la composition et les propriétés voulues, n'a fondue qu'à 180-185°. Un essai d'obtention à partir de la cétone II par la méthode de Kötz à l'oxalate d'éthyle, n'a conduit, avec un très mauvais rendement, qu'à une cétone impure qui a fourni une « pyronique » ayant encore les propriétés voulues mais fondant à 188-192°. Les épreuves de mélange entre ces corps deux à deux n'ont pas fait observer d'abaissement du point de fusion. Il semble donc qu'on se trouve ici en présence de mélanges d'isomères géométriques. Cette cétone IV, déjà préparée par Zelinsky et Reformatsky [*D. ch. G.*, t. **28**, p. 2943 (1895)] a présenté les constantes suivantes : $Eb_{20} = 79\text{-}80°$, $d_{21} = 0,9058$ $n_D^{21} = 1,4464$, R. M. tr. 41,3, th. 41,6; l'oxime de cette cétone est liquide.

En résumé la méthylation de la β-méthylcyclohexanone inactive se fait d'une façon sûre d'après le schéma :

(I) [cyclohexanone, $-CH^3$] →

(II) [cyclohexanone, $-CH^3$, CH^3-, CO] → (III) [cyclohexanone, $-CH^3$, CH^3, CH^3, CO] (IV) [cyclohexanone, $-CH^3$, CH^3-, $-CH^3$, CO]

mais ou ne peut encore rien dire quant à l'autre processus possible de méthylation. Des quantités obtenues de benzylidénique de la cétone III et de « combinaison tétrahydropyronique de la cétone IV, il résulte qu'ici encore la diméthylation se fait presque uniquement en donnant le dérivé dissymétrique III. Le groupe méthyle en β ne paraît donc plus avoir d'influence propre d'orientation lorsqu'il existe un groupe méthyle en α (II). Or Kötz et ses collaborateurs [*L. Ann.*, t. **379**, p. 1 (1911)] ont montré que, dans la chloration de la cétone II, on obtient le corps $-CH(CH^3)CO-CHCl-CH-(CH^3)-$, tandis que la chloration (Kötz et Steinhorst, Godchot et Bedos) et la sodation de la β-méthylcyclohexanone se font au même atome de carbone, l'atome en α'. Ces recherches se poursuivent par l'étude de l'allylation de la β-méthylcyclohexanone inactive et par celle de la méthylation de la menthone. Cette dernière est particulièrement intéressante car la menthone présenterait des phénomènes opposés d'orientation à la sodation [Martine, *Ann. de Ch. et de Phys.*, (8), t. **3**, p. 49 (1904)] et à la chloration [Kötz et Steinhorst *loc. cit.*]. et les groupes méthyle et isopropyle en α auraient dans les deux cas (cétone II et menthone) des influences inverses l'une de l'autre.

Propriétés ultimes du groupe carbonyle et du groupe alcool secondaire.

MM. R. Cornubert et H. Le Bihan ont engagé l'étude de cette question en déterminant les propriétés de la γ-méthyl-α-tétrapropylcyclohexanone et de son produit d'hydrogénation au sodium et à l'alcool qui, d'après les recherches de M. Vavon et de ses élèves, serait constitué avant tout par l'isomère trans.

Ils ont d'abord réalisé un certain nombre de réactions classiques sur la cyclohexanone fondamentale et les ont répétées ensuite sur la cétone sus-visée. Ils ont observé ainsi que cette cétone très chargée ne donne plus ni oxime, ni semicarbazone, ni phénylhydrazone, ni alcool tertiaire avec l'iodure de méthyl-magnésium. La seule réaction qu'elle ait fournie est la formation de l'alcool secondaire correspondant dans les conditions qui viennent d'être indiquées; cette réduction est aussi aisée que celle de la cyclohexanone.

Il faut noter que cette réaction ultime représente la fixation de la particule la plus petite, mais quelle ne comporte pas la moindre entrave, alors que les autres réactions cétoniques essayées sont éteintes. Ces résultats sont identiques à ceux déjà acquis par MM. Haller et Bauer avec l'hexaméthylacétone [*Ann. de Chim. et de Phys.* (8) t. **28**, p. 373 et t. **29**, p. 313 (1913)].

Ces cétones très chargées ne donnant plus de dérivé cristallisé permettant leur caractérisation, mais engendrant très facilement leur alcool secondaire, les auteurs ont cherché si l'alcool pourrait être aisément caractérisé. A cet alcool ils ont reconnu les propriétés suivantes : 1° possibilité de retour à la cétone par oxydation chromique mais d'une façon très lente; 2° possibilité de préparation de la phényluréthane mais après un chauffage très prolongé; 3° possibilité de méthylation du groupe OH, mais l'éther oxyde obtenu est tout à fait impur; 4° *possibilité de préparation du dérivé acétylé d'une façon extrêmement aisée;* 5° impossibilité d'isolement du phtalate acide ; 6° obtention douteuse d'un allophanate.

L'influence des groupes alcoyle sur un OH semble donc moins grande que sur un CO. Ceci paraît en accord avec une conclusion formulée par M. Swarts en s'appuyant sur des considérations physico-chimiques. « La présence d'un atome d'hydrogène hydroxylique augmente le champ extérieur d'une molécule » (2° Conseil international de Chimie, Bruxelles 1925, p. 35). D'après cette étude, la meilleure caractérisation d'un CO très chargé en α serait la transformation en alcool secondaire suivie de la préparation du dérivé acétylé de ce dernier. Le développement de ces recherches, qui seront étendues aux autres réactifs des cétones, montrera si ce résultat est général et s'il y a même possibilité d'obtenir une cétone ne présentant plus la moindre réaction cétonique. Dans tous les cas, notre représentation de la fonction cétone par le seul groupe -CO- est de plus en plus tout à fait insuffisante.

M. Mitchowitch, au nom de M. Vavon et en son nom expose ce qui suit :

Dans la dernière séance de la Société de Chimie, nous avons indiqué qu'en plus des *o*-cyclohexyl-cyclohexanols cis et trans préparés par hydrogénation de l'o-cyclohexyl-cyclohexanone, on obtenait un 3° alcool, différent des 2 précédents, par action du chlorocyclohexanol sur le magnésien du chlorure de cyclohexyle. Depuis, guidés par de récents travaux de M. Godchot et Mlle Cauquil sur le cycle en C^7, nous avons pu démontrer que le 3° alcool était en réalité du cyclohexyl-cyclopentylcarbinol. Dans cette réaction il y a donc rupture du cycle en C^6 avec formation d'un cycle en C^5. Il en est de même si l'on remplace le chlorocyclohexanol par l'oxyde de cyclohexène. Ce résultat est à rapprocher de celui que MM. Godchot, Bedos et Mlle Cauquil viennent d'obtenir dans l'action de CH^3MgI sur le chlorocyclohexanol ou l'oxyde de cyclohexène (*Bull.*, t. **43**, p. 521).

Au cours d'un travail sur les o-éthylcyclohexanols, nous avons été amenés à préparer l'*o*-éthylcyclohexanone par la réaction de Bouveault et Chéreau (action de la chlorocyclohexanone sur

C^2H^5MgBr). Le rendement en cétone est faible si l'on opère à froid; il atteint 50 à 60 0/0 si, après avoir introduit peu à peu la chlorocyclohexanone et abandonné le magnésien jusqu'au lendemain, on chasse l'éther au bain-marie et que l'on chauffe à 60-70° pendant une demi-heure. Le produit ainsi obtenu n'est pas homogène, il contient environ 1/3 d'o-éthylcyclohexanone identique à celle qu'on obtient par hydrogénation de l'o-éthylphénol et oxydation de l'alcool formé (semicarbazone F. 161°). il contient de plus une 2e cétone qui réagit beaucoup plus lentement sur l'hydroxylamine et sur la semicarbazide, ce qui permet une séparation facile des 2 cétones.

Cette 2e cétone est identique à celle qui résulte de l'oxydation de l'alcool formé dans l'action de C^2H^5MgBr sur le chloro-cyclohexanol (semicarbazone F. 133-134°). C'est vraisemblablement de l'éthylcyclopentylcétone résultant, ici encore, d'une rupture du cycle en C^6 avec régression au cycle en C^5. Nous nous proposons de vérifier cette rupture de cycle par une synthèse directe de l'éthyl-cyclopentylcétone et de rechercher si la chlorocyclohexane agit de même sur les autres magnésiens.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU SAMEDI 28 AVRIL 1928.

RENOUVELLEMENT DU BUREAU :

Président...........	MM. ROMANN (Strasbourg).
Vice-président......	LICHTENBERGER (Mulhouse).
Secrétaire..........	CHRÉTIEN (Strasbourg).
Secrétaire..........	CASSAL (Strasbourg).
Trésorier...........	SIGOT (Strasbourg).

Sur le craqaage sous hautes pressions.

MM. HUGEL et ARTICHEVITCH exposent ce qui suit :

Il a été décrit un appareil permettant d'atteindre des pressions élevées, basé sur la compression des liquides. La compression est obtenue par le serrage d'une vis, munie d'un piston. L'étanchéité de cet appareil est parfaite; on a ainsi soumis l'hexadécane, par exemple, pendant plus de 10 mois à la pression de 1000 k. à la température ordinaire sans qu'il ait eu des pertes. L'hexadécane est resté inaltéré.

Nous avons alors étudié l'action des températures et des pressions croissantes sur l'hexadécane et l'hexadécène.

$C^{16}H^{34}$ à 400°, pression de 500 k., durée d'expériences, 24 heures.

82 0/0 de l'hydrocarbure restent inaltérés. 7,7 0/0 de fractions plus légères que C^{16}; 7,4 0/0 de fractions plus lourdes, 2,8 0/0 de pertes.

$C^{16}H^{34}$ à 470°, pression de 500 k., durée de l'expérience, 3 heures. Il y a encore 22 0/0 d'hexadécène inaltéré ; 57 0/0 d'isomères d'hexadécane ayant un point d'ébullition plus bas.

26 0/0 de fractions légères, 14,5 0/0 de fractions plus lourdes.

Craquage de l'hexadécène (durée d'expérience, 24 heures)

		Pression		
		25 kil.	50 kil.	500 kil.
A 300°	Fractions légères.........	22.9 0/0	»	»
	Hexadécène inaltéré......	33.5	75.0 0/0	86.6 0/0
	Fractions lourdes.........	40.0	21.3	10.0
A 400°	Fractions légères.........	14.9 0/0	»	»
	Hexadécène inaltéré......	9.5	31.4 0/0	29.8 0/0
	Fractions lourdes.........	70.0	65.4	65.9
A 500°	Fractions légères.........	»	»	73.4 0/0
	Hexadécène inaltéré......	»	»	5 3
	Fractions lourdes.........	»	»	16.3

Nous en déduisons que les hydrocarbures sont stabilisés par les hautes pressions, contrairement à ce que l'on supposait jusqu'à présent.

Le craquage, d'après ces résultats, doit surtout se faire dans la phase vapeur. En effet, à 500° on a principalement de la vapeur; malgré les pressions considérables employées, on constate un craquage intense avec production de fractions légères.

Les fractions lourdes observées dans le craquage de l'hexadécène à 300° et à 400° sont des paraffines cristallisées.

La présence d'une double liaison dans l'hydrocarbure le rend très instable.

Le système ternaire : eau, sulfate de cuivre, sulfate d'ammonium.

MM. E. Cornec et A. Spack, exposent que ce système a été étudié depuis 25° jusqu'aux températures d'ébullition des solutions saturées (solubilités; densités; analyse thermique). A toute température il y a formation d'un sel double, à solubilité congruente, qui présente 2 degrés d'hydratation : $SO^4Cu.SO^4(NH^4)^2,6H^2O$ et $SO^4Cu, SO^4(NH^4)^2,2H^2O$. La température de transition entre les 2 hydrates (104°,9) est abaissée par addition, soit de sulfate de cuivre, soit de sulfate d'ammonium.

Le sulfate de cuivre a également un point de transition (94°,8) entre le pentahydrate et le trihydrate :

Solubilité du sel double.
Gr. de $SO^4Cu, SO^4(NH^4)^2$ pour 100 gr. d'eau.

25°	35°	50°	75°	92°	100°	103°	105°,5	105°
22,67	28,80	38,66	65,13	93,27	115,93	127,9	142,2	142,6

Solubilité du sulfate de cuivre.
Gr. de SO^4Cu pour 100 gr. d'eau.

25°	32°	40°	50°	55°	65°
22,72	25,49	29,07	34,05	36,80	43,50
75°	84°	92°	96°	100°	103°
51,45	60,13	68,46	72,34	73,88	75,15

On a observé dans le système ternaire, trois équilibres invariants sous la pression atmosphérique :

Solution + $SO^4Cu, 5H^2O$ + $SO^4Cu, 3H^2O$ + $SO^4Cu, SO^4(NH^4)^2 6H^2O$ à 87°,5

Solution + $SO^4(NH^4)^2$ + $SO^4Cu, SO^4(NH^4)^2 6H^2O$ + $SO^4Cu, SO^4(NH^4)^2 2H^2O$ à 100°,9

Solution + $SO^4Cu 3H^2O$ + $SO^4Cu, SO^4(NH^4)^2 6H^2O$ + $SO^4Cu, SO^4(NH^4)^2 2H^2O$ à 102°,9

Etude sur les équilibres entre l'eau, les nitrates et les chlorures de sodium et de potassium.

MM. E. Cornec et H. Krombach exposent que, à toute température comprise entre 0° et 100° il existe 2 solutions saturées de 3 phases solides. Pour l'une les phases sont : NO^3Na, NO^3K, ClNa. Cette dernière solution est toujours congruente; le tableau ci-dessous donne sa composition pour diverses températures (on remarquera que la teneur eu chlorure de sodium présente un minimum à 75°) :

Solution saturée de : NO^3Na + NO^3K + ClNa.
Grammes pour 100 grammes d'eau.

Température	NO^3Na	NO^3K	ClNa	Poids spécifique
100°	222,6	337,6	19,6	1,779
87,5	179,5	241,5	18,0	1,750
75	145,0	176,0	17,5	1,695
62,5	117,0	126,5	17,9	1,639
50	96,9	90,3	19,3	1,585
25	64,3	40,3	23,5	1,475
0	39,6	16,4	28,4	1,384

L'étude a porté également sur les solutions saturées de NO^3Na et de ClNa, et sur les solutions saturées de NO^3Na et de NO^3K. Les compositions peuvent toujours s'exprimer à l'aide des 3 mêmes

sels : NO^3Na, NO^3K, ClNa. En portant, suivant 3 directions rectangulaires, les concentrations comptées en gr. pour 100 gr. d'eau on obtient une surface formée de 2 nappes.

La connaissance de cette surface permet de traiter quantitativement divers problèmes, en particulier d'étudier le refroidissement de solutions analogues à celles de l'industrie chilienne du nitrate de soude.

Réduction de l'oxyde de lithium par le fer.

MM. Hackspill et Pinck exposent que, malgré les analogies qu'il présente avec les métaux alcalins, le lithium n'avait pas jusqu'ici été obtenu par réduction de son hydrate par le fer. Les insuccès de Troost *(Ann. de Chim. et de Phys.*, 1857, t. **51**, p. 112) et des autres chimistes qui se sont attaqués à cette question tiennent surtout au fait que LiOH perd facilement de l'eau qui oxyde le fer superficiellement et le met hors d'état de réagir plus avant.

Les auteurs ont obtenu du lithium métallique à une température supérieure à 1400° en réalisant dans un bon vide la réaction :

$$Li^2O + Fe \rightleftarrows 2Li + FeO$$

Le lithium volatilisé peut être recueilli sur un tube froid, mais il ne peut être question, pour l'instant, d'appliquer la méthode à la préparation de ce métal.

Equilibre à haute température : 1° Entre le potassium et le sodium et leurs chlorures ; 2° entre le potassium et le sodium et leurs hydroxydes.

M. Rinck expose ce qui suit :

1° L'étude de la réaction d'équilibre $Na + KCl \rightleftarrows K + NaCl - q$ a été effectuée à 900°. On chauffait dans un tube de fer scellé un mélange ou de sodium et de chlorure de potassium ou de potassium et de chlorure de sodium. Après avoir agité pendant 1/4 d'heure, on refroidissait brusquement par trempe dans l'eau froide. L'analyse des 2 phases : alliage K-Na ; mélange des chlorures a été fait par les méthodes usuelles.

En modifiant les proportions des composants dans les mélanges au départ on obtenait dans une trentaine d'essais des alliages contenant de 10 à 97 0/0 de K.

Les résultats montrent que cet équilibre est régi par la loi d'action des masses et que l'on a :

$$\frac{(Na)(KCl)}{(K)(NaCl)} = c = 11 \text{ à } 900°C$$

Les écarts maximum étaient de 15 0/0 environ.

Quelques essais ont été faits à des températures différentes : A 800°, $c = 13$; à 1000°, $c = 9,5$.

En calculant la chaleur Q de la réaction à 800° et en appliquant la formule :

$$\frac{d\,(\ln c)}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

on constate que la vérification est très satisfaisante.

2° L'étude de la réaction d'équilibre $Na + KOH \rightleftarrows K + NaOH - q$ a été effectuée à 400°C.

On chauffait ensemble soit du potassium et de la soude caustique, soit du sodium et de la potasse caustique dans un tube de fer fermé par un bouchon de liège.

La température était prise au sein même du mélange par un couple de Nichrome ATE-BTE, dont les fils passaient à travers le bouchon. Après quelques minutes d'agitation à 400°, on refroidit brusquement. Malheureusement la séparation des 2 phases : allliage K-Na et potasse-soude caustique se fait d'une façon très incomplète. Il s'ensuit que l'analyse de ces mélanges est très difficile et manque de précision.

Néanmoins, de nombreux essais ont montré que la loi d'action des masses régit encore cet équilibre et l'on peut écrire :

$$\frac{(Na)(KOH)}{(K)(NaOH)} = c = 0{,}5 \text{ à } 400°$$

les écarts maximum étant de l'ordre de 40 0/0.

Des essais faits à 550°C et à 700°C ont démontré que la constante c est indépendante de la température ce que l'on pouvait prévoir d'après les données thermiques de la réaction à température ordinaire.

Volumétrie à l'ombelliférone comme indicateur fluorescent.

MM. Volmar et Widder, reprenant une méthode préconisée par l'un d'eux (Volmar, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **39**, p. 368) ont précisé les conditions d'emploi de l'ombelliférone comme indicateur fluorescent en alcalimétrie et acidimétrie.

L'ombelliférone s'est montré, dans tous les cas, un indicateur infiniment plus sensible que les indicateurs colorés usuels ; il suffit d'une goutte de solution à 1/10000 soit environ $0^{\text{microgramme}},001$ pour observer en milieu alcalin une fluorescence sensible. Cette fluorescence, bleue indigo intense, vire à l'indigo très pâle et disparaît, pour un P_H : 6,6, voisin de la neutralité.

Les auteurs ont pu ainsi doser avec une exactitude de 1 goutte près, à froid :

1° Les acides et alcalis fixes jusqu'à des dilutions supérieures à $n/10000$, l'acide phosphorique seul fait exception, le P_H correspondant au virage de l'ombelliférone étant compris entre deux de ses acidités ;

2° L'ammoniaque ;

3° L'acide carbonique et les acides organiques : oxalique, citrique, tartrique, salicylique, etc. ;

4° L'acide borique et l'acide cyanhydrique étant sans action sur la fluorescence de l'ombeliiférone, la méthode s'applique parfaitement au dosage direct des borates et des cyanures alcalins.

En opérant à chaud, ou en faisant barboter un courant d'air ou de vapeur dans la solution à doser, les auteurs ont pu titrer également :

1° Les carbonates alcalins;

2° Les acétates alcalins.

La méthode a pu être appliquée avantageusement au dosage de l'acidité totale, fixe ou volatile des vins, des vinaigres, des corps gras, etc.

Elle est en défaut dans le cas d'acides très colorés ou susceptibles d'agir chimiquement sur l'ombeliiférone, comme l'acide chromique.

Sur le sclaréol, principal constituant de l'essence absolue de sauge sclarée.

MM. Volmar et Jermstad ont obtenu le sclaréol à l'état de pureté, en faisant cristalliser à plusieurs reprises l'essence préalablement débarrassée de ses constituants volatils.

Il se présente sous la forme d'aiguilles incolores, sans odeur ni saveur, fondant à 104-105°, bouillant sans se décomposer à 1[illegible] sous 1 mm. de Hg, insolubles dans l'eau et les alcalis, solubles dans l'acide acétique, l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, l'acétone, le benzène, etc.

Sa composition centésimale, déterminée par microcombustion, et son poids moléculaire, trouvé égal à 489, correspondent à la formule : $C^{34}O^{3}H^{63}$.

Son pouvoir rotatoire, en solution dans l'alcool absolu, est : $\alpha_D^{20} = -6°,12$.

Les auteurs ont étudié ses principales propriétés chimiques et déterminé les principales fonctions chimiques qu'il renferme :

Le sclaréol est un alcool tertiaire polyatomique, non saturé voisin des phytostérines et cholestérines.

Par oxydation permanganique, en solution acétonique, suivant la méthode de Sachs, il donne un composé non acide, cristallisé, fusible à 97°, de formule $C^{17}H^{30}O^{2}$ et un acide monobasique, également cristallisé, fusible à 160°,5, de formule $C^{19}H^{36}O^{4}$ ou $C^{18}H^{35}O$-$CO^{2}H$, auquel les auteurs ont donné le nom d'*acide sclaréolique*.

L'oxydation chromique a conduit de même à l'obtention d'un composé cristallisé, non acide, fusible à 125°, de formule $C^{18}H^{3[illegible]}O$[illegible].

Les produits d'oxydation, tous inconnus, n'ont donné aucune indication sur la constitution chimique du sclaréol.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 81. — La tension de décomposition de l'acide sulfurique contenant des composés nitrés; par **MM. A. SANFOURCHE** et **L. RONDIER.**

(30.5.1928.)

Lunge (1) et Sorel (2) ont depuis longtemps mis en évidence l'importance de la notion de tension de dissociation de l'acide sulfurique nitreux, pour la connaissance des réactions équilibrées qui constituent une partie du processus de la fabrication de l'acide sulfurique des chambres. Il n'est pas inutile de définir cette tension : on sait qu'un acide sulfurique aqueux contenant de l'acide azoteux (à l'état de sulfate acide de nitrosyle, ou acide nitrosulfonique) émet des produits nitreux (N^2O^3 ou ses produits de décomposition) en quantité d'autant plus grande que l'acide est moins concentré, plus riche en acide azoteux, et la température plus élevée. Cette émission a lieu suivant la réaction équilibrée :

$$(I) \qquad 2SO^4HNO + H^2O \rightleftarrows 2SO^4H^2 + N^2O^3$$

Sorel a exprimé la « tension nitreuse » en milligrammes d'acide nitreux par litre, observant qu'on ne peut parler d'une véritable tension de dissociation, la densité de l'acide azoteux étant inconnue, et son existence à l'état gazeux douteuse.

On sait maintenant qu'il est, sous les faibles pressions, décomposé en NO et NO^2 d'une façon pratiquement complète (3). Nous pourrons donc, à côté d'une notation analogue à celle de Sorel, exprimer aussi la tension de décomposition en hauteur de mercure, les deux notations étant reliées par la formule $P = \frac{d \times H \times 1,293}{760\,(1 + \alpha t)}$, où P est le poids de N^2O^3 en grammes par litre, d sa densité (en tenant compte de sa dissociation, c'est-à-dire la densité du mélange équimoléculaire $NO + NO^2$), H la tension nitreuse en millimètres de mercure.

Les déterminations auxquelles nous nous sommes livrés avaient d'abord pour but de compléter celles de Sorel, qui n'ont pas été faites d'une façon systématique, mais se rapportent à des concentrations d'acide et à des températures à peu près quelconques,

(1) Lunge, *Zeit f. ang. Chem.*, 1891, p. 37.
(2) Sorel, La grande Industrie chimique minérale (Gauthier-Villars, 1902), p. 187.
(3) E. Wourtzel, *C. R*, 1920, t. 170, p. 120.

si bien qu'elles ne se prêtent guère à une représentation graphique.

Nous avons expérimenté en outre sur l'acide sulfurique renfermant de l'acide nitrique, mesurant ainsi ce que l'on peut dénommer les « tensions nitriques » de cet acide; enfin, nous avons opéré aussi sur l'acide sulfurique renfermant à la fois du nitreux et du nitrique, déterminant ses tensions mixtes, ou « nitroso-nitriqnes ». La raison de cette dernière série de mesures est que l'acide sulfurique nitreux renferme fréquemment de l'acide nitrique, en petite quantité, il est vrai, mais qui n'en exerce pas moins une influence importante, ainsi que nous le verrons.

Méthodes de mesure. — La méthode statique est d'un emploi trop délicat dans le cas présent, à cause des faibles valeurs mesurées, et de la présence possible de vapeur d'eau dans les produits dégagés. Bien que M. Matsui (4) l'ait utilisée, en introduisant les corrections nécessaires, nous avons estimé que la méthode dynamique est plus sûre et plus commode. Nous avons donc évalué la teneur en composés nitrés d'une atmosphère inerte (azote) en équilibre avec un grand excès d'acide de composition donnée et maintenu à la température voulue. Pour cela, l'acide est réparti dans 10 petits barboteurs de Cloez en série, plongeant dans un bain d'eau à température constante, et contenant chacun 10 cc. d'acide. Le barbotage étant conduit lentement, l'acide ne s'affaiblit que légèrement en nitreux, et tout au plus dans les deux ou trois Cloez de tête, tandis que l'équilibre entre l'atmosphère et le liquide s'établit dans les derniers, dont la composition du contenu demeure inchangée. Le gaz est recueilli par déplacement dans un ballon jaugé de 2 litres, en lui laissant le temps de se renouveler plusieurs fois. Le chiffre trouvé subit ensuite la correction nécessaire pour tenir compte de la différence entre la température de l'expérience et celle du ballon jaugé.

Pour le dosage, comme on n'a affaire qu'à de très petites quantités de produits, il est nécessaire de remplacer les méthodes habituelles par des méthodes colorimétriques.

1° Pour doser l'ensemble des corps nitrés, on introduit dans le ballon 50 cc. d'eau oxygénée à 5 volumes, légèrement acide, de manière à transformer tous ces composés en acide nitrique, qui est dosé par la méthode Grandval et Lajoux : le liquide est alcalinisé par la soude, évaporé au bain-marie, et le résidu sec dissous dans 2 cc. de réactif sulfophénique (solution de phénol dans l'acide sulfurique 66° B.). On laisse en contact 5 à 10 minutes, ajoute 5 cc. d'eau, puis 20 cc. de lessive de soude. Une coloration jaune apparaît, que l'on compare avec un témoin obtenu de la même façon à partir d'un nitrate de titre connu.

2° Le nitreux est dosé par la méthode de Griess; l'absorption des gaz a lieu au moyen de 50 cc. d'acide sulfurique 66° B. On le neutralise ensuite en l'amenant avec une pipette au-dessus d'une couche de solution alcaline et mélangeant avec précaution, puis ramenant à la neutralité avec de l'acide titré en présence de phta-

(4) Matsui, *Mém. de la Faculté des Sc. de l'Univ. de Waseda*, n° 4 (Résumé dans *Ind. and. Engin. Chem.*, News Ed. 20-1-28, p. 5).

léine que l'on laisse très légèrement rose. Une partie aliquote dépendant de la richesse présumée des gaz est étendue d'eau à 20 cc., additionnée de réactif de Griess, chauffée au bain-marie vers 80°, et on compare la coloration rouge développée avec celle d'un témoin, sulfo-nitreux de titre connu et toujours très faible.

En dépit de la précision limitée des méthodes colorimétriques, celles-ci nous ont fourni des résultats avec une bonne approximation et généralement bien comparables entre eux ; elles permettent d'ailleurs d'évaluer des tensions nitreuses extrêmement faibles, serait très malaisé, ou même impossible, de mesurer autrement.

Tensions nitreuses. — Les concentrations d'acide sulfurique examinées ont été celles qui correspondent aux acides usuels dans l'industrie ou jouent un rôle important dans le procédé des chambres ; ils ont été classés d'après leur poids spécifique, et la composition de chacun d'eux est indiquée dans le corps des tableaux qui suivent. Ceux-ci donnent, pour chaque température, d'abord le poids de produits nitreux (milligr. par litre, ou gr. par m³) exprimé non en N^2O^3 comme le fait Sorel, mais en azote, afin de permettre la comparaison avec les tensions nitrique et mixtes ; puis la pression en millimètres de mercure, calculée comme il est dit plus haut.

TABLEAU I.

Acide 65°,6 B. (D = 1,833) : 82,32 SO^4H^2 + 6,37 N^2O^3 + 11,31 H^2O 0/0 (43 gr. N par litre).

	gr	m/m
30°	0,0056 par cc.	0,0075
40	0,015	0,021
50	0,048	0,069
60	0,113	0,167

Acide 60° B. (D = 1,710) : 74,58 SO^4H^2 + 1,79 N^2O^3 + 23,63 H^2O 0/0 (11gr,3 N par litre).

	gr	m/m
0°	0,012 par cc.	0,015
10	0,022	0,028
20	0,043	0,056
30	0,083	0,112
40	0,16	0,22
50	0,31	0,45
60	0,67	0,99

Acide 60° B. (D = 1,710) : 76,20 SO^4H^2 + 0,90 N^2O^3 + 22,90 H^2O 0/0 (5gr,66 N par litre).

	gr	m/m
10°	0,004 par cc.	0,005
20	0,011	0,014
30	0,024	0,033
40	0,048	0,067
50	0,095	0,136

Acide 60° B. (D = 1,710) : 77,15 SO^4H^2 + 0,45 N^2O^3 + 22,40 H^2O 0/0 (2gr,83 N par litre).

	gr		m/m
30°	0,004	par cc.	0,005
40	0,009		0,012
50	0,026		0,037
60	0,064		0,095

Acide 57° B. (D = 1,653) : 72,85 SO^4H^2 + 0,082 N^2O^3 + 27,07 H^2O 0/0 (0gr,5 N par litre).

	gr		m/m
10°	0,013	par cc.	0,016
20	0,020		0,026
30	0,037		0,050
40	0,065		0,090

Acide 52° B. (D = 1,563) : 64,20 SO^4H^2 + 0,49 N^2O^3 + 35,31 H^2O 0/0 (2gr,83 N par litre).

	gr		m/m
0°	1,91	par cc.	2,32

Acide 52° B. (D = 1,563) : 65,25 SO^4H^2 + 0,049 N^2O^3 + 34,70 H^2O 0/0 (0gr,283 N par litre).

	gr		m/m
0°	0,23	par cc.	0,28
10	0,36		0,45
20	0,55		0,71
30	0,79		1,06
40	1,03		1,43
50	1,34		1,92

Acide 52° B. (D = 1,563) 65,34 SO^4H^2 + 0,01 N^2O^3 + 34,65 H^2O 0/0 (0,056 N par litre).

	gr		m/m
0°	0,055	par cc.	0,067
10	0,075		0,094
20	0,13		0,17
30	0,18		0,24
40	0,27		0,37
50	0,38		0,55

Acide 45° B. (D = 1,453) : 55,35 SO^4H^2 + 0,001 N^2O^3 + 44,65 H^2O 0/0 (0gr,005 N par litre).

	gr		m/m
20	0,32	par cc.	0,42

La plupart des déterminations ont été faites en double, l'une pour l'azote total, l'autre pour l'azote nitreux. Les chiffres trouvés étant toujours très voisins, on peut en déduire que les composés entraînés sont àl'útat nitreux.

Aucune mesure n'a pu être faite sur les acides concentrés ayant une teneur moyenne ou faible en nitreux, leur tension de dissociation étant inappréciable.

De l'examen des chiffres ci-dessus, il ressort que la tension nitreuse de l'acide sulfurique croît à mesure que la concentration de l'acide s'abaisse, que la température s'élève, et que la proportion de nitreux en solution augmente. Cette conclusion est conforme aux notions déjà connues sur ce sujet. On peut remarquer que la variation de tension est rapide surtout pour les concentrations d'acide voisines de 70 0/0.

Tensions nitriques. — Les mêmes concentrations d'acides ont été étudiées; le mode de représentation du tableau II est identique à celui du tableau I.

TABLEAU II.

Acide 65°,6 B. (D = 1,833) : 91,50 SO^4H^2 + 1,12 NO^3H + 7,88 H^2O 0/0 (4gr,56 N par litre).

	gr	m/m
0°	0,013 par cc.	0,016
20	0,077	0,10
40	0,29	0,40
50	0,47	0,68

Acide 65°,6 B. (D = 1,833) : 91,5 SO^4H^2 + 0,57 NO^3H + 7,93 H^2O 0/0 (2gr,32 N par litre).

	gr	m/m
10°	0,012 par cc.	0,016
20	0,021	0,032
30	0,052	0,070
40	0,106	0,15
50	0,21	0,32
60	0,43	0,64

Acide 65°,6 B. (D = 1,833) : 92 SO^4H^2 + 0,29 NO^2H + 7,71 H^2O 0/0 (1gr,17 N par litre).

	gr	m/m
30°	0,009 par cc.	0,013
40	0,018	0,026
50	0,035	0,050
60	0,059	0,087

Acide 60° B. (D = 1,710) : 77,80 SO^4H^2 + 0,29 NO^3H + 21,91 H^2O 0/0 (1gr,17 N par litre).

	gr	m/m
0°	0,030 par cc.	0,036
20	0,106	0,14
40	0,32	0,45
60	0,81	1,20

Acide 60° B. (D = 1,710) : 77,96 SO^4H^2 + 0,06 NO^3H + 21,98 H^2O 0/0 (0gr,22 N par litre).

	gr	m/m
0°	0,007 par cc.	0,009
10	0,012	0,016
20	0,021	0,027
30	0,039	0,053
40	0,077	0,11
50	0,126	0,18
60	0,20	0,30

Acide 60° B. (D = 1,710) : 77,98 SO^4H^2 + 0,03 NO^3H + 21,99 H^2O 0/0 (0gr,11 N par litre).

	gr	m/m
20°	0,013 par cc.	0,017
30	0,020	0,027
40	0,035	0,049
50	0,057	0,082
60	0,086	0,127

Acide 57° B. (D = 1,653) : 72,90 SO^4H^2 + 0,136 NO^3H + 26,97 H^2O 0/0 (0gr,50 N par litre).

	gr	m/m
10°	0,019 par cc.	0,024
20	0,033	0,043
30	0,047	0,063
40	0,077	0,107

Acide 52° B. (D = 1,563) : 64,95 SO^4H^2 + 0,63 NO^3H + 34,42 H^2O 0/0 (2gr,20 N par litre).

	gr	m/m
10°	0,018 par cc.	0,023
20	0,026	0,034
30	0,040	0,054
40	0,060	0,083

Acide 52° B. (D = 1,563) : 65,15 SO^4H^3 + 0,32 NO^3H + 34,53 H^2O 0/0 (1gr,10 par litre).

	gr	m/m
10°	0,012 par cc.	0,015
20	0,019	0,024
30	0,029	0,039
40	0,045	0,062

Acide 45° B. (D = 1,453) : 52,25 SO^4H^2 + 3,40 NO^3H + 44,35 H^2O 0/0 (11 gr. N par litre).

	gr	m/m
0°	0,026 par cc.	0,031
10	0,047	0,059
20	0,077	0,10
30	0,11	0,15

La tension nitrique ne varie pas de la même façon que la tension nitreuse : la concentration de l'acide diminuant, la tension croît, passe par un maximum, puis décroît. Des concentrations étudiées, c'est celle de 78 0/0 SO^4H^2 qui manifeste ce maximum.

La raison de cette différence est sans doute que l'acide nitrique est à l'état de simple dissolution dans l'acide sulfurique, alors que l'acide azoteux est en combinaison, avec possibilité de solution instable dans les acides peu concentrés.

Tensions nitroso-nitriques. — Elles ont été mesurées sur des acides de même densité que précédemment, et ont donné les résultats indiqués dans le tableau III.

TABLEAU III.

Acide 65°,6 B. (D = 1,833) : 82,24 SO^4H^2 + 6,37 N^2O^3 + 0,106 NO^3H + 11,28 H^2O 0/0 (43^{gr} N nitreux + 0^{gr},432 N nitrique par litre).

	gr		m/m
0°............	0,18	par cc.	0,22
10............	0,31		0,39
20............	0,46		0,60
30............	0,69		0,93
40............	1,04		1,45

Acide 65°,6 B. (D = 1,833) : 90,9 SO^4H^2O + 0,84 N^2O^3 + 0,106 NO^3H + 8,16 H^2O 0/0 (5^{gr},65 N nitreux + 0^{gr},432 N nitrique par litre).

	gr		m/m
10°.	0,021	par cc.	0,026
20............	0,040		0,052
30............	0,075		0,10
40............	0,12		0,17
50............	0,19		0,27

Acide 60° B. (D = 1,710) : 76,20 SO^4H^2 + 0,90 N^2O^3 + 0,114 NO^3H + 22,77 H^2O 0/0 (5^{gr},65 N nitreux + 0^{gr},432 N nitrique par lit.).

	gr		m/m
0°............	0,14	par cc.	0,17
10............	0,26		0,33
20............	0,48		0,62
30............	0,80		1,07
40............	1,41		1,96

Acide 60° B. (D = 1,710) : 76,24 SO^4H^2 + 0,90 N^2O^3 + 0,057 NO^3H + 22,80 H^2O 0/0 (5^{gr},65 N nitreux + 0^{gr},216 N nitrique par lit.).

	gr		m/m
0°............	0,10	par cc.	0,12
10............	0,20		0,25
20............	0,36		0,47
30............	0,58		0,78
40............	1,02		1,42

Acide 60° B. (D = 1,710): 76,26 SO^4H^2 + 0,90 N^2O^3 + 0,028 NO^3H + 22,81 H^2O 0/0 (5gr,65 N nitreux + 0gr,108 N nitrique par lit.).

	gr	m/m
0°	0,072 par cc.	0,088
10	0,136	0,17
20	0,23	0,30
30	0,38	0,51
40	0,58	0,80

Acide 60° B. (D = 1,710) : 77,50 SO^4H^2 + 0,225 N^2O^3 + 0,114 NO^3H + 22,16 H^2O 0/0 (1gr,41 N nitreux + 0gr,432 N nitrique par lit).

	gr	m/m
0°	0,072 par cc.	0,087
10	0,12	0,15
20	0,21	0,28
30	0,36	0,48
40	0,66	0,92

Acide 57° B. (D = 1,653) : 72,75 SO^4H^2 + 0,082 N^2O^3 + 0,136 NO^3H + 27,03 H^2O 0/0 (0gr,5 N nitreux + 0gr,5 N nitrique par litre).

	gr	m/m
10°	0,21 par cc.	0,26
20	0,35	0,45
30	0,62	0,84

Acide 57° B. (D = 1,653) : 72,84 SO^4H^2 + 0,082 N^2O^3 + 0,014 NO^3H + 27,06 H^2O 0/0 (0gr,5 N nitreux + 0gr,05 N nitrique par litre).

	gr	m/m
10°	0,064 par cc.	0,08
20	0,11	0,11

Acide 52° B. (D = 1,563) : 65,00 SO^4H^2 + 0,05 N^2O^3 + 0,32 NO^3H + 34,63 H^2O 0/0 (0gr,283 N nitreux + 1gr,10 N nitrique par lit.).

	gr	m/m
0°	0,42 par cc.	0,51
10	0,78	0,98
20	1,31	1,71
30	2,32	3,12

Acide 52° B. (D = 1,563) : 65,26 SO^4H^2 + 0,05 N^2O^3 + 0,013 NO^3H + 34,68 H^2O 0/0 (0gr,283 N nitreux + 0gr,014 N nitrique par lit.).

	gr	m/m
0°	0,25 par cc.	0,30
10	0,36	0,45
20	0,52	0,68
30	0,79	1,06

Acide 52° B. (D = 1,563) : 65,10 SO^4H^2 + 0,01 N^2O^3 + 0,32 NO^3H + 31,57 H^2O 0/0 (0gr,056 N nitreux + 1gr,10 N nitrique par lit.).

	gr		m/m
0°	0,23	par cc.	0,28
10............	0,38		0,48
20............	0,59		0,77
30............	1,04		1,40

Acide 45° B. (D = 1,453) : 52,25 SO^4H^2 + 0,0005 N^2O^3 + 3,4 NO^3H + 45,35 H^2O 0/0 (0gr,0027 N nitreux + 11gr N nitrique par lit.).

	gr		m/m
20°	0,62	par cc.	0,81

La première remarque qui s'impose à l'examen de ce tableau, c'est la valeur considérable des tensions nitroso-nitriques, beaucoup plus élevées que la somme des tensions individuelles. Une autre observation, sur laquelle nous reviendrons plus bas, est que, lorsqu'on dose à la fois l'azote total et l'azote nltreux, celui-ci est approximativement la moitié du premier, ce qui montre que les composés nitrés dégagés sont constitués en majeure partie par du peroxyde d'azote, formé suivant la réaction équilibrée :

(II) $$SO^4HNO + NO^3H \rightleftarrows SO^4H^2 + N^2O^4$$

Lunge et Weintraub (5) qui l'ont étudiée, ont en effet montré que le dégagement de peroxyde d'azote cesse lorsqu'il n'y a plus d'acide nitrique présent. Sorel (6) la signale également, en insistant surtout sur le sens de droite à gauche, à propos de la récupération des produits nitreux dans le Gay-Lussac; il signale notamment : « Si la quantité d'acide hypoazotique est faible et l'acide snlfurique concentré, on obtient une dissolution stable d'acide nitrosé, sur laquelle l'acide azotique ne réagit pas ». Nos expériences montrent au contraire que la réaction (II) prend place même avec l'acide sulfurique concentré, et que c'est surtout dans ce cas que l'excès de la tension nitroso-nitrique sur la somme des tensions individuelles est manifeste. Le tableau IV le montre avec évidence, en donnant le rapport de la tension nitroso-nitrique à la somme des tensions individuelles du même acide contenant seulement du nitreux ou du nitrique, pour tous les cas où ces dernières ont été soit mesurées, soit calculées par extrapolation lorsqu'elles sont très faibles (le tout en gr. d'azote par m^3).

Avec l'acide 52° Bé, le rapport ne peut être qu'estimé, les déterminations de tensions individuelles ne portant pas sur des acides de même teneur en nitrique que les acides mixtes; il varie de 2 à 5 suivant la proportion de nitrique. Enfin, il n'est plus que 2 environ avec l'acide 45° Bé.

Nous voyons que la tension nitroso-nitrique, double seulement

(5) Lunge et Weintraub, *Zeit. f. angew. Chem.*, 1899, t. 393, p. 417.
(6) Sorel, *loc. cit.*, p. 189.

TABLEAU IV.

	Tension nitreuse seule	Tension nitrique seule	Somme	Tension nitroso-nitrique	Rapport
Ac. 65°,6 B. contenant 43 gr. N nitreux + 0^{gr},432 N nitrique par lit.					
0°...	0	ε	ε	0,18	Très grand
10....	0,001 (calc.)	ε	0,001 + ε	0,31	> 300
20....	0,002 (calc.)	ε	0,002 + ε	0,46	> 200
30....	0,0056	0,001 (calc.)	0,0066	0,69	105
40....	0,015	0,002 (calc.)	0017	1,04	60
Ac. 65°,6 B. contenant 5^{gr},65 N nitreux + 0^{gr},432 N nitrique par lit.					
10°...	0	ε	ε	0,021	Très grand
20....	0	ε	ε	0,040	Très grand
30....	0	0,001 (calc.)	0,001	0,075	75
40....	0	0,002 (calc.)	0,002	0,12	60
50....	0	0,004 (calc.)	0,004	0,19	57
Acide 60° B. contenant 5^{gr},65 N nitreux + 0^{gr},22 N nitrique par lit.					
10°...	0,004	0,012	0,016	0,20	12,5
20....	0,011	0,021	0,032	0,36	11
30....	0,024	0,039	0,063	0,58	9
40....	0,048	0,077	0,125	1,02	8,1
Acide 60° B. contenant 5^{gr},35 N nitreux + 0^{gr},11 N nitrique par lit.					
20°...	0,011	0,013	0,024	0,23	9,6
30....	0,024	0,020	0,044	0,38	8,6
40....	0,048	0,035	0,083	0,58	7
Ac. 57° B. contenant 0^{gr},500 N nitreux + 0^{gr},500 N nitrique par lit.					
10°...	0,013	0,019	0,032	0,21	6,5
20....	0,020	0,033	0,053	0,350	6,6
30....	0,037	0,047	0,084	0,622	7,4

de la somme des tensions individuelles dans l'acide faible, arrive à être 300 fois plus forte dans l'acide concentré. L'influence de la concentration sulfurique sur l'équilibre de la réaction (II) ressort de là avec évidence. Cela s'explique facilement si l'on considère que l'on a, d'une part une solution sulfurique de sulfate acide de nitrosyle, d'autant plus stable que l'acide est plus concentré, donc de

faible tension; d'antre part, une solution sulfurique d'acide nitrique, de tension assez faible, le nitrique étant relativement peu volatil. Mais le mélange des deux est susceptible de donner naissance à dn peroxyde d'azote, très volatil; l'équilibre exprimé par la réaction (II) sera donc déplacé dans le sens de gauche à droite par tout facteur mettant en jeu cette volatilité, comme l'action d'un barbotage de gaz.

Cette réaction offre un certain parallélisme avec l'action sur l'acide nitrique de l'anhydride azoteux (existant ou constitué par le mélange équimoléculaire $NO + NO^2$), étudiée par l'un de nous (7), parce que le mécanisme en est analogue : cette action varie selon la concentration de l'acide; avec l'acide nitrique faible, le nitreux se comporte comme avec l'eau, dissolution suivie de décomposition; avec l'acide concentré (> 50 0/0), celui-ci est réduit avec formation de peroxyde d'azote :

$$\text{(III)} \qquad N^2O^3 + 2NO^3H \rightleftarrows H^2O + N^2O^4$$

Ainsi que nous l'avons signalé plus haut, la tension nitroso-nitrique étant constituée par du peroxyde d'azote, l'azote nitreux est la moitié de l'acide total; ou plutôt, il en serait ainsi si la réaction (II) se passait seule, mais il s'y superpose la simple tension du sulfo-nitrique et celle du sulfo-nitreux, comme si chacun de ceux-ci était seul. C'est surtout la dernière qui intervient, majorant la proportion d'azote nitreux, et cela d'autant plus que l'on a affaire à un acide sulfurique moins concentré et renfermant davantage de nitreux. C'est ainsi que, dans tous les cas où les deux états de l'azote ont été dosés, nous avons obtenu :

Concentration de l'acide	Moyenne du rapport $\frac{\text{N nitreux}}{\text{N total}}$	Nombre d'analyses
65°6 B.	0,55	3
60	0,595	13
57	0,68	8
52	0,73	12

Avec ce dernier acide, en particulier, la variation du rapport est très nette suivant la quantité de nitreux en solution : avec 0gr,056 d'azote nitreux par litre, la moyenne du rapport est égale à 0,57; avec 0gr,283 elle s'élève à 0,63, et pour la même dose de nitreux, elle est voisine de 1 lorsque la dose de nitrique devient très faible.

Au point de vue de la pratique industrielle, il est intéressant de

(7) A. Sanfourche, *Ann. de Chimie*, 1924, *t.* 1. p. 67.

constater qu'il suffit d'une très faible proportion d'azote nitrique dans le sulfurique pour élever considérablement la tension nitroso-nitrique, c'est-à-dire la tendance à perdre des produits nitreux ; le tableau IV montre que dans un acide 60° B. (acide de Gay-Lussac) moins de 2 0/0 d'azote nitrique par rapport à l'azote nitreux, suffisent à multiplier par 7 à 10 la tension de ce dernier.

Représentation graphique. — La représentation directe des nombres trouvés (poids d'azote ou millimètres de mercure) est incommode parce qu'elle fournit des courbes montant très rapidement; au contraire, si l'on remplace les valeurs trouvées par leurs logarithmes vulgaires, il est beaucoup plus aisé de figurer leurs variations, les courbes logarithmiques étant peu différentes de lignes droites; l'interpolation devient ainsi très facile.

M. Matsui (*loc. cit.*) a établi la formule de ces courbes pour les tensions nitreuses, en appliquant l'équation de Clausius-Clapeyron à la tension mesurée, et en y faisant figurer la quantité de chaleur caractérisant la réaction (I), qu'il admet constante. Il nous paraît que les mesures ne comportent pas assez de précision pour servir de base à une relation mathématique très exacte ; mais, sans prétendre accorder aux constantes une signification physique, on peut établir pour chaque mélange une formule empirique de la forme :

$$\log P = A + \frac{B}{T}$$

Cette formule, dont on détermine les constantes A et B au moyen de deux expériences à températures différentes, permet de trouver, avec une exactitude suffisante pour les besoins de la pratique, les valeurs de P aux autres températures, tandis que l'interpolation graphique exigerait au moins quatre ou cinq mesures pour pouvoir tracer la courbe. Elle s'applique non seulement aux sulfo-nitreux, mais aussi aux sulfo-nitriques et aux mélanges mixtes. La constante B dépend de la concentration de l'acide sulfurique, mais la loi (très approximative) de sa variation n'est pas la même dans les trois cas.

Conclusions. — 1° La tension de décomposition des acides sulfo-nitreux croît à mesure que la concentration de l'acide s'abaisse, que sa richesse en nitreux augmente, et que la température s'élève.

2° La tension des acides sulfo-nitriques croît d'abord quand leur concentration diminue, passe par un maximum vers 60° Bé, puis décroît quand la concentration continue à s'abaisser.

3° La présence simultanée de nitreux et de nitrique dans l'acide sulfurique élève la tension par rapport à la somme des tensions du sulfo-nitreux et du sulfo-nitrique pris isolément, à cause de la formation de peroxyde d'azote volatil. Cette augmentation de tension est d'autant plus accentuée que l'acide sulfurique est plus concentré.

(Laboratoire de recherches de la Compagnie de Saint-Gobain.)

N° 82. — Action de la lumière sur les dérivés diazoïques; par MM. A. SEYEWETZ et D. MOUNIER.

(26.5.1928.)

Les dérivés diazoïques sont tous décomposés à des degrés variables par la lumière, ainsi que par les rayons ultra-violets.

Si l'on connaît l'action de la chaleur sur les dérivés diazoïques et la nature des produits qui prennent naissance dans cette action, on ignore non seulement les conditions qui favorisent, retardent ou empêchent la décomposition des diazoïques par la lumière ainsi que par les radiations ultra-violettes, mais aussi la nature des corps qui se forment dans cette réaction photo-chimique.

Nons avons étudié l'action des rayons ultra-violets émis par une lampe à vapeur de mercure en quartz, sur des solutions de diazoïques contenues dans des tubes minces en verre « Pyrex » qui absorbent faiblement les radiations ultraviolettes.

Nous avons expérimenté sur des dérivés diazoïques stables à la température ordinaire pour ne pas attribuer à l'action de la lumière la décomposition due à celle de la température ambiante et avons choisi comme type l'*acide diazosulfanilique* qui peut être obtenu facilement à l'état pur et ne commence à se décomposer dans l'obscurité que vers 70°.

Nous avons d'abord déterminé si les conditions qui favorisent la stabilité de ce composé à la chaleur sont les mêmes que celles qui empêchent sa décomposition par la lumière.

Pour suivre la décomposition du diazoïque par la lumière, nous mesurions directement, d'une part, l'azote dégagé après exposition, pendant un temps déterminé, en le recueillant dans une cloche graduée et, d'autre part, l'azote provenant du diazoïque restant dans la solution en portant celle-ci à l'ébullition.

On exposait, dans ce but, dans une série de tubes de même diamètre, simultanément et dans des conditions identiques, le même volume de solution et on prélevait successivement dans ces tubes, après différentes durées d'exposition, 10 cc. de solution acidulée par l'acide sulfurique d'où l'on dégageait l'azote par ébullition.

Pour n'avoir pas à tenir compte, dans cette mesure de volume, de l'air contenu dans l'appareil et dont une partie, en se dilatant se dégage en même temps que l'azote de la solution diazoïque à mesure qu'on élève la température de cette dernière, nous avons utilisé l'appareil suivant (*fig.* 1) dans lequel les gaz dégagés dans le mesureur sont en communication avec le récipient qui les produit.

Lorsque le récipient est revenu à la température ordinaire, l'air qu'il contenait a repris son volume initial et le volume de gaz qui reste en excès dans le mesureur représente bien celui de l'azote dégagé.

Dans chaque essai, on utilisait 20 cc. d'une solution à 4 0/00 d'*acide diazosulfanilique pur*. Un tube témoin, de même diamètre, enveloppé dans du papier noir, renfermait une égale quantité de solution maintenue à la même température.

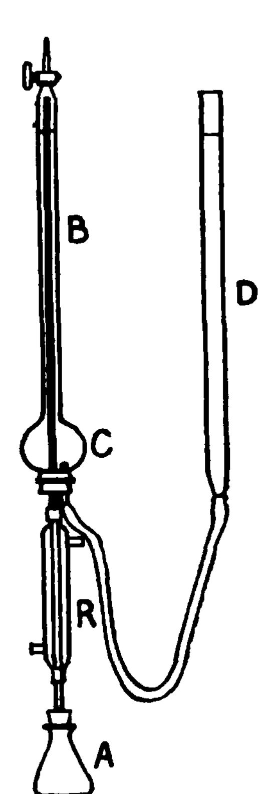


Fig. t.

A. — Erlenmeyer de 50 cc.

B. — Cloche graduée pour la mesure du gaz.

C. — Ampoule de 50 cc. pour compenser la dilatation de l'air pendant l'ébullition.

D. — Colonne liquide servant à régler la pression intérieure de l'appareil.

R. — Réfrigérant.

On notait les volumes d'azote recueillis dans les deux tubes à des intervalles suffisants pour qu'ils correspondent à des quantités d'azote appréciables.

L'exposition était prolongée jusqu'à cessation du dégagement d'azote. Le résultat de ces essais est représenté par le graphique ci-dessous :

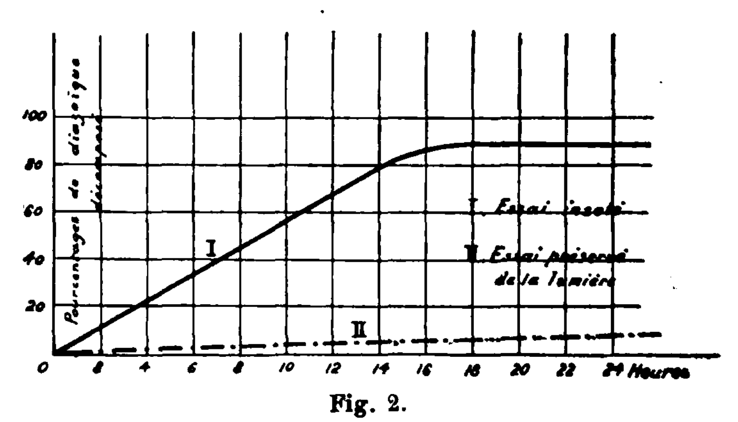


Fig. 2.

Ce graphique montre que la quantité d'azote recueillie est sensiblement proportionnelle à la durée d'exposition jusqu'à ce que 90 0/0 environ du diazoïque ait été décomposé. Il n'y a plus de dégage-

ment d'azote au delà de cette limite et on ne retrouve plus de diazoïque dans la solution. Cette fraction déficitaire s'est vraisemblablement combinée au phénol parasulfonique qui prend naissance dans la décomposition du diazoïque pour former un colorant azoïque, ce que paraît justifier la couleur de la solution qui est primitivement incolore et se colore peu à peu en rouge.

Influence de l'acidité et de l'alcalinité des solutions.

Ces essais ont porté sur des solutions d'*acide diazosulfanilique* à 0,2 0/0 et de *diazonaphtolsulfonate de sodium 1.2.4* à 0,4 0/0 :

dont on a fait varier la teneur en ions hydrogène P_H depuis $P_H = 1$ jusqu'à $P_H = 10$ en suivant la marche de la décomposition à la lumière pour la mesure des volumes d'azote dégagés.

Dans chacun de ces essais, on mesurait comparativement l'azote dégagé dans un tube témoin protégé de l'action de la lumière par du papier noir. Les résultats sont indiqués ci-dessous. (Voir les tableaux pages 830 et 831.)

Nous indiquons ci-dessous (*fig.* 3 et 4) la représentation graphique de ces résultats pour :

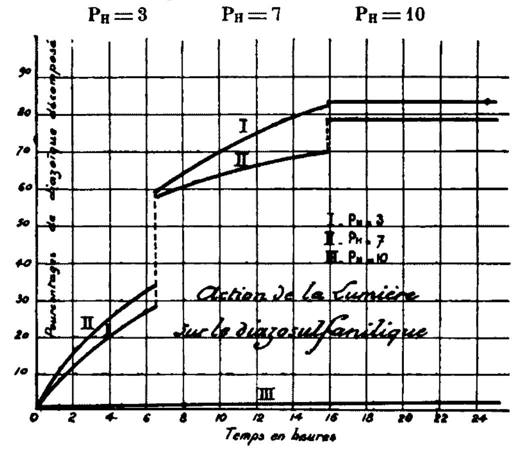


Fig. 3.

Nota. — Les interruptions dans les courbes sont dues aux 14 heures d'obscurité pendant lesquelles nous ne pouvions pas faire de mesure.

Pourcentages d[…]

Durée de l'insolation en heures	Solution acide							
	$P_H = 1$			$P_H = 3$			$P_H =$ […]	
	Essai	Témoin	Action de la lumière	Essai	Témoin	Action de la lumière	Essai	Témo[in]
4 1/2	»	»	»	15,1	»	»	19	»
6 1/4	11,3	2,8	**8,5**	29,9	0,9	**29**	28	1,9
14 obs.......	41,8	4,7	**37,1**	62,9	4,7	**58,2**	61,8	5,6
11 3/4	63,2	9,4	**58,8**	83,5	8,4	**75,1**	80	9,4
15 1/2	90,7	9,4	**81,3**	90,5	8,5	**82**	80	9,4
14 obs.......	94,7	»	»	94	11	**83**	80,2	11,[illegible]
21	100	15,1	**84,9**	95,7	17	**78,7**	83,5	16,6
25	»	»	»	98,5	17,6	**80,9**	83,5	16,8

Pourcentages d[…]

Durée de l'insolation en heures	Solution acide							
	$P_H = 1$			$P_H = 3$			$P_H =$ […]	
	Essai	Témoin	Action de la lumière	Essai	Témoin	Action de la lumière	Essai	Témoin
2	34,3	0	**34,3**	53,2	0	**53,2**	56,6	3
5	63,3	0	**63,3**	78,6	1,5	**77,1**	75,4	4,6
7	71	0	**71**	85,3	1,5	**82**	81,5	7,8
14 obs.......	80,6	0	**80,6**	91,5	3	**88,5**	81,5	7,8
11	98	0	**98**	100	6,3	**93,7**	96,5	11

lique décomposé.

olution neutre		Solution alcaline					
$P_H = 7$		$P_H = 9$			$P_H = 10$		
Témoin	Action de la lumière	Essai	Témoin	Action de la lumière	Essai	Témoin	Action de la lumière
»	»	20,8	»	»	57,6	58,5	0
2,8	**33,1**	25,9	7,5	**18,4**	61,5	63	0
4,7	**57,3**	56,6	19,7	**36,9**	74,5	76	0
6,5	**70,5**	66,1	27,2	**38,9**	81	82	0
»	»	»	30	»	83	82	0
8,4	**78,1**	82	40,4	**41,6**	84,2	»	»
11,2	**78,3**	82	53,7	**28,3**	86	87	0
15,1	**74,4**	82	57,5	**24,5**	86	87	0

ılsulfonique décomposé.

Solution neutre		Solution alcaline					
$P_H = 7$		$P_H = 9$			$P_H = 10$		
Témoin	Action de la lumière	Essai	Témoin	Action de la lumière	Essai	Témoin	Action de la lumière
1,5	**68,9**	34,3	1,5	**32,8**	31,3	9,3	**22**
3,1	**82,9**	47,1	3,1	**44**	44	12,5	**31,5**
7,2	**85,3**	53,5	7,8	**45,7**	50	19	**31**
8,2	**85,9**	53,5	7,8	**45,7**	50	19	**31**
8,3	**91,7**	61	10,8	**50,2**	60	20	**40**

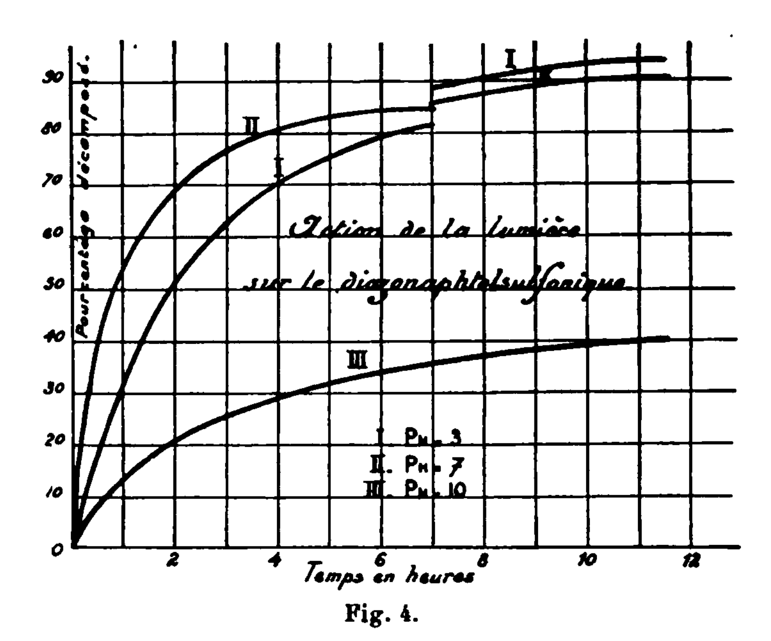


Fig. 4.

L'examen des résultats précédents montre qu'une solution de diazoïque dont le P_H est inférieur à 7, c'est-à-dire à réaction acide, présente une grande sensibilité à la lumière, tandis qu'elle est relativement stable à la température ambiante.

Par contre, si le P_H de la solution est supérieur à 7, c'est-à-dire à réaction alcaline, la stabilité à la température ambiante est nettement diminuée surtout dans le cas de l'acide diazosulfanilique, tandis que la stabilité à la lumière est augmentée.

Dans ces conditions, l'acide diazosulfanilique est à peu près insensible à l'action des rayons ultra-violets. Pour le diazonaphtol sulfonique, cette sensibilité subsiste encore. Toutefois, la disparition du diazoïque est due en partie à la formation de matière colorante, par suite de l'action du diazoïque sur le phénol provenant de la décomposition de ce diazoïque, ce que l'on n'observe pas dans l'essai témoin conservé à l'abri de la lumière.

Influence de la température sur la sensibilité a la lumière.

Nous avons examiné si la sensibilité des diazoïques à la lumière varie avec la température. Pour cela, nous avons soumis à l'action des rayons ultra-violets des solutions de diazoïques placées dans des tubes en verre « Pyrex » maintenus à des températures fixes dans la vapeur de divers liquides portés à leur point d'ébullition :

35° (éther)	80° (benzène)
56° (acétone)	100° (eau

On déterminait les volumes d'azote ramenés à 0° et 760 mm. dégagés après des temps croissants. Pour chaque température, on

mesurait comparativement dans un essai témoin la quantité d'azote dégagée en l'absence de lumière. (Voir tableau page 834.)

Les résultats sont représentés graphiquement ci-dessous (*fig.* 5).

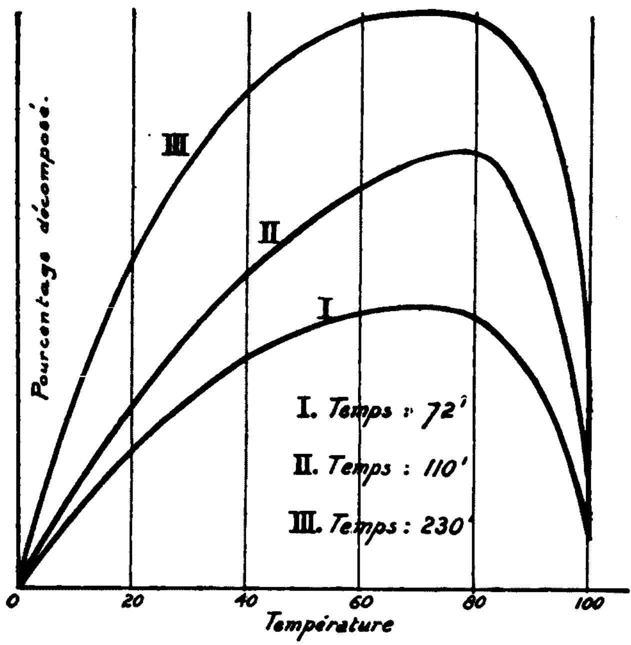


Fig. 5.

Les résultats précédents montrent que la sensibilité des dérives diazoïques aux rayons ultra-violets augmente peu avec la température.

A mesure que celle-ci se rapproche du point où le diazoïque est décomposé par la chaleur, l'action de cette dernière devient prépondérante et le dégagement d'azote dû à la lumière est notablement plus faible qu'à basse température.

INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS ÉLECTRONÉGATIVES.

Nous avons examiné si les substitutions électronégatives effectuées dans le noyau aromatique augmentent la stabilité du diazoïque à la lumière.

On sait, en effet, que ces substitutions produisent une augmentation notable de la stabilité des dérivés diazoïques à la chaleur et que cette augmentation varie avec la nature des groupements électro-négatifs substitués.

Pour réaliser ces essais, nous avons exposé aux rayons ultra-violets, dans des tubes à essais en verre « Pyrex » minces et de même diamètre, 20 cc. d'une solution $n/50$ des différents diazoïques

Pourcentages de diazonaphtolsulfonique décomposé.

Durée de l'exposition en minutes	T = 35°			T = 56°			T = 80°			T = 100°		
	Essai	Témoin	Action de la lumière	Essai	Témoin	Action de la lumière	Essai	Témoin	Action de la lumière	Essai	Témoin	Action de la lumière
23	10,4	»	10,4	11,8	»	11,8	»	»	»	»	»	»
48	23,7	»	23,7	29	»	29	15,7	»	15,7	13,8	4	9,8
72	37	»	37	46	»	46	50,4	»	50,4	49,5	40	9,5
110	54	»	54	66	»	66	79,2	»	79,2	66	54,2	11,8
135	67,5	»	67,5	80,5	»	80,5	93,5	»	93,5	71,2	»	»
158	75	»	75	90	»	90	100	»	100	74	»	»
220	90	»	90	100	»	100	»	»	»	»	»	»
230	95	»	95	»	»	»	»	»	»	81	70	11

suivants, ayant une substitution électronégative en position para par rapport à l'aniline : *paranitraniline*, *parachloraniline*, *paraminophénol*, *acide paraminobenzoïque* et *acide sulfanilique*, en maintenant la température des tubes vers 12° et en exposant comparativement pour chacun d'eux un tube témoin conservé à la même température et protégé de l'action de la lumière.

Les résultats de ces essais sont représentés par les graphiques suivants (*fig.* 6).

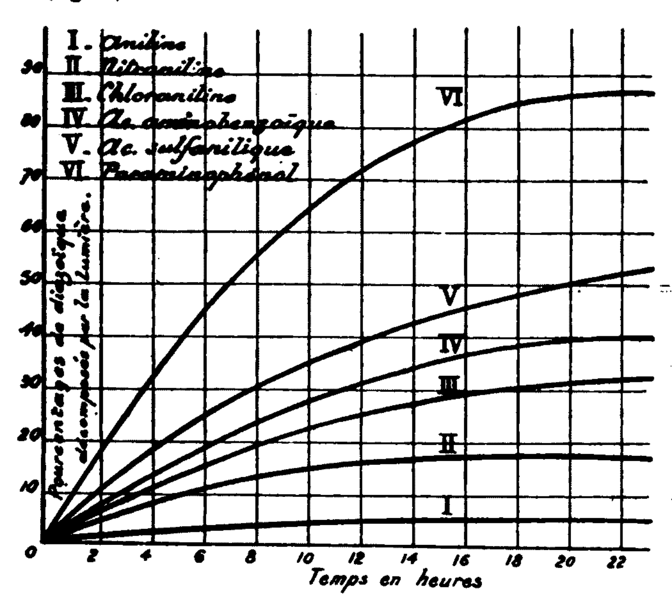


Fig. 6.

Les essais précédents montrent que les substitutions électronégatives exercent sur la stabilité du diazoïque à la lumière un effet inverse de celui qu'il produit sur la stabilité à la chaleur.

Si l'on classe en effet les dérivés diazoïques d'après leur stabilité croissante à la lumière, on peut les ranger comme suit :

(1) $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O \\ N\end{matrix}\right\rangle N$

Paraoxydiazobenzène (anhydride).

(2) $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}-N- \\ SO^3\end{matrix}\right\rangle N$

Parasulfodiazobenzène (anhydride).

(3) $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}-N- \\ CO^2\end{matrix}\right\rangle N$

Paracarboxydiazobenzène (anhydride).

(4) $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}N=N-Cl \\ Cl\end{matrix}\right.$

Parachlordiazobenzène (chlorure).

(5) $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}N=N-Cl \\ NO^2\end{matrix}\right.$

Paranitrodiazobenzène (chlorure).

(6) $C^6H^5-N=N-Cl$

Chlorure de diazobenzène.

Il semble, en outre, que l'anhydrification entre le groupe diazoïque et le radical acide substitué favorise l'instabilité à la lumière tandis qu'au contraire elle augmente la stabilité à la chaleur.

D'autre part, on peut remarquer que dans les deux premiers cas la réaction est complète, tandis que dans les autres, on arrive rapidement à un état d'équilibre au delà duquel la lumière n'agit plus d'une manière appréciable.

Influence de la position du groupement substitué.

Nous avons examiné sur les trois *diazonitranilines* si la position du groupement électro-négatif substitué par rapport au groupe diazoïque avait une influence sur la sensibilité à la lumière. Dans ce but, les solutions, à la même concentration étaient soumises en

Centim. cubes d'azote dégagé par les trois diazonitranilines.

Durée de l'exposition en heures	Ortho			Méta			Para		
	Essai	Témoin	Action de la lumière	Essai	Témoin	Action de la lumière	Essai	Témoin	Action de la lumière
6.......	1,6	0,1	1,5	1,8	0,3	1,5	1,7	0,4	1,3
14 obs...	2,2	0,2	2	2,5	0,5	2	2,4	0,5	1,9
12.......	2,8	0,3	2,5	3	0,6	2,4	2,7	0,6	2,1
14.......	2,9	0,3	2,6	3,1	0,6	2,5	2,8	0,7	2,1

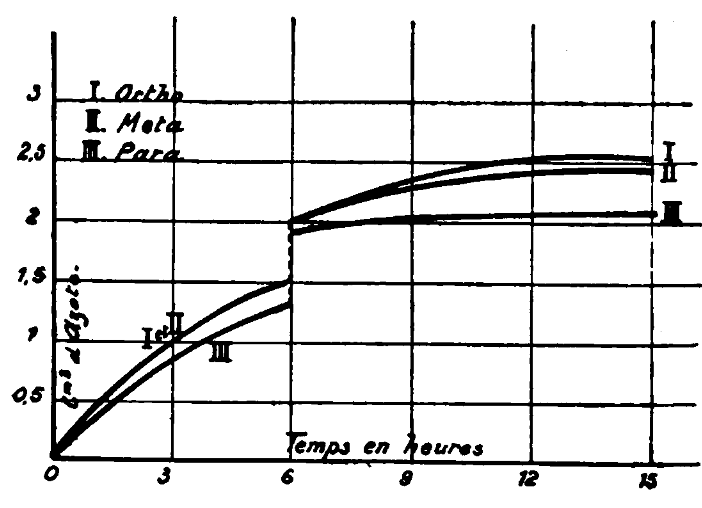


Fig. 7.

même temps à l'action des rayons ultra-violets et la décomposition était suivie par la mesure du volume d'azote dégagé.

Les résultats obtenus avec les trois nitranilines sont sensiblement les mêmes. Non seulement on obtient des volumes d'azote à peu près identiques, mais il se forme dans les trois cas un produit brun insoluble qui sera étudié plus loin. (Voir tableau et graphique page 836).

Nature des produits formés dans la décomposition des diazoïques a la lumière.

La plupart des diazoïques que nous avons soumis à l'action des rayons ultra-violets nous ont fourni les mêmes produits de décomposition que par l'action de la chaleur, c'est-à-dire le *phénol* correspondant et dégagement d'*azote* suivant la réaction :

$$R-N=N-Cl + H^2O = R-OH + HCl + N^2$$

De ce nombre sont les dérivés diazoïques de l'*aniline*, de l'*acide sulfanilique*, de l'*aminonaphtolsulfonique-1.2.4* et du *paraminophénol.*

Ces décompositions se produisent sans que la liqueur se trouble et il ne se forme que le phénol correspondant et l'azote.

Par contre, dans le cas des *trois nitranilines*, de la *parachloraniline* et de l'*acide paraminobenzoïque*, on observe dans les solutions exposées à l'action des rayons ultra-violets, en même temps que le dégagement d'azote, la formation d'un précipité amorphe de couleur variant du jaune clair au brun qui se forme au sein de la liqueur et se dépose peu à peu.

Nous avons cherché à identifier ces produits.

Ceux qui se forment avec les *nitranilines* ont une couleur brun foncé et sont insolubles dans la plupart des solvants organiques. Ils renferment de l'azote nitré. Toutefois, il nous a été possible de les purifier par cristallisation dans un mélange à parties égales de nitrobenzène et d'alcool.

La détermination de la composition centésimale de ce composé nous a donné les résultats suivants :

	Trouvés 0/0	Calculés pour $C^{12}H^8O^5N^2$
C	54,6	55,3
H	2,7	3,0
N	10,7	10,7

Les propriétés de ce corps correspondent à celles d'un anhydride formé avec deux molécules de nitrophénol et qui répondrait vraisemblablement à la formule suivante :

$$\begin{matrix} C^6H^4 \diagup NO^2 \\ \quad \rangle O \\ C^6H^4 \diagdown NO^2 \end{matrix}$$

Nous avons purifié également le produit insoluble qui prend naissance dans la décomposition photochimique du dérivé diazoïque de l'*acide paraminobenzoïque*. Ce composé, de couleur brune, a été épuisé à l'eau bouillante. On obtient ainsi une solution qui abandonne par refroidissement une substance cristallisée, soluble dans les alcalis, insoluble dans les acides. Après une deuxième cristallisation, on obtient de petits feuillets blancs brillants, fondant à 210°, que nous avons facilement identifiés avec l'*acide paraoxybenzoïque*.

Le résidu brun provenant de l'extraction à l'eau bouillante est très soluble dans l'alcool et facilement sublimable en petites aiguilles blanches, solubles dans les alcalis et fondant à 238°.

Il renferme du chlore et le dosage de l'halogène nous a donné les résultats suivants :

	Trouvé 0/0	Calculé pour $C^7H^5O^2Cl$
Cl..........	22,4	22,6
	22,5	

Nous avons pu facilement identifier ce corps par ses propriétés avec l'acide parachlorobenzoïque.

L'action des rayons ultra-violets a donc donné simultanément de l'acide paraoxybenzoïque et de l'acide parachlorobenzoïque. Ces deux composés se forment en proportions à peu près égales.

Conclusions.

1° Le dérivé diazoïque de l'acide sulfanilique se décompose sous l'action des radiations ultra-violettes (à une température où il est stable dans l'obscurité) en dégageant une quantité d'azote sensiblement proportionnelle à sa durée d'exposition à la lumière. Cette décomposition n'intéresse que 90 0/0 environ du diazoïque, le reste formant un colorant azoïque avec le phénol qui prend naissance dans la réaction.

2° L'instabilité du dérivé diazoïque à la lumière croît avec l'acidité de la liqueur et décroît avec l'alcalinité.

3° Les substitutions électronégatives telles que NO^2, Cl, OH, CO^2H, SO^3H, qui augmentent la stabilité du diazoïque à la chaleur, la diminuent au contraire pour la lumière.

4° L'élévation de la température n'accélère pas sensiblement la décomposition du diazoïque par la lumière, mais dès qu'on atteint la température à laquelle le dérivé diazoïque se décompose à l'obscurité, l'instabilité à la lumière décroît rapidement avec l'élévation de la température et la décomposition par la chaleur devient prépondérante.

Les conditions qui favorisent la décomposition des diazoïques par la lumière semblent donc être l'inverse de celles qui augmentent leur instabilité à la chaleur.

5° Les produits de décomposition sont les mêmes avec la lumière ou avec la chaleur dans le cas de l'aniline, de l'acide sulfanilique, de l'aminonaphtolsulfonique-(1.2.4) et du paraminophénol mais sont différents avec les nitranilines et l'acide paraminobenzoïque.

N° 83. — Hydrogénation de quelques terpènes acycliques; par S. SABETAY et J. BLÉGER.

(17.5.1928.)

Ayant eu l'occasion d'analyser un hydrorhodinol commercial, nous avons pu nous convaincre que ce produit n'était pas autre chose que du rhodinol (fort pur, soit dit en passant). Nous avons été amenés à préparer nous-mêmes du dihydrorhodinol et étudier les conditions de la réduction de quelques terpènes acycliques.

I

Analyse d'un hydrorhodinol.

Un échantillon soumis à la distillation passait sous 15 mm. entre 107 et 114°. *Il absorbait avidement le brome.* De plus, traité par le brome en solution chloroformique, il prend une teinte vert bleu très foncée, chose que nous n'avons remarquée ni pour le rhodinol, ni pour le géraniol, ni pour le dihydrorhodinol. La coloration est probablement due à un fixateur ou à une impureté qui passe en même temps à la distillation. Les constantes physiques se rapprochent de celles du rhodinol et sont nettement différentes de celles des rhodinols hydrogénés.

Il semble donc qu'on soit en présence d'un rhodinol commercial additionné de quelque produit étranger (Voir le tableau page 840).

Le pouvoir rotatoire maximum du rhodinol est de $[\alpha]_D = -4°,20$. Les rhodinols commerciaux ont en général un pouvoir rotatoire inférieur à ce chiffre, par suite soit d'une racémisation partielle, soit de la présence de géraniol. Le pouvoir rotatoire du dihydrorhodinol est à peu près le même que celui du rhodinol de départ.

II

Hydrogénation catalytique du rhodinol.

Le diméthyl-2.6-octanol-8 (= diméthyl-3.7-octanol = 2-oxy-γ-η-diméthyloctane = dihydrorhodinol = tétrahydrogéraniol = dihydrocitronellol) a été préparé par divers savants, en réduisant catalytiquement les aldéhydes ou les alcools éthyléniques de structure apparentée. L'alcool saturé, possédant un carbone asymétrique, peut se présenter sous forme d'antipodes optiques. La plupart des réductions qui ont été effectuées dans cette direction ont abouti à l'alcool inactif, étant donné que les matières premières (citral, géraniol) étaient aussi inactives.

Produits inactifs. — Willstätter et Meyer (1) qui réduisirent pour la première fois le géraniol dans l'éther anhydre, avec du platine comme catalyseur, observèrent que l'hydrogénation s'effectuait

(1) *D. ch. G.*, 1908, t. 41. p. 1475.

Tableau comparatif des constantes physiques.

	Point d'ébullition	Densité	Indice de réfraciton	Pouvoir rotatoire	Br
Rhodinol pur (v. Beilstein)....	$Eb_{15} = 113\text{-}115°$	$D_{20} = 0{,}8612$	$n_D = 1{,}4578$	$(a)_D = -4°20'$	décol. Br
Rhodinol (échantillon commercial).	$Eb_{16} = 113\text{-}115°$	$D_{18} = 0{,}8654$	$n_D^{11} = 1{,}4630$	$(a)_D^{14} = -1{,}77$	décol. Br
Dihydrorhodinol pur (préparé par hydrogénation catalytique).	$Eb_{15} = 109° \, 1/2$	$D_{18} = 0{,}830$	$n_D^{15} = 1{,}4370$	$(a)_D^{14} = -1{,}75$	ne décol. pas Br
« Tétrahydrorhodinol » (échantillon remis pour l'examen).	$Eb_{15} = 107\text{-}114°$	$D_{18} = 0{,}867$	$n_D^{20} = 1{,}4628$	$(a)_D^{10} = -3{,}02$	décol. Br

difficilement, aboutissant à un mélange de carbure corresp. (60 0/0) et d'alcool saturé (40 0/0). L'alcool saturé isolé ressemblait à l'alcool obtenu par Bouveault et Blanc (2) en hydrogénant au moyen du sodium et de l'alcool absolu le β-isohexylcrotonate d'éthyle :

$$CH^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}H}-(CH^2)^3-\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}=CH-CO^2C^2H^5$$

C'est le mérite de Vavon (3) d'avoir montré l'importance du solvant sur la marche de la catalyse et sur le résultat final. Il montra que le citral, dissous dans de l'éther anhydre et hydrogéné avec le platine comme catalyseur, donne, comme l'avait trouvé Willstätter pour le géraniol, un mélange de carbure, d'alcool saturé et des produits de condensation ; tandis que le même citral, dissous dans l'alcool à 75 0/0, conduit à peu près uniquement à l'alcool saturé.

En employant la méthode de Sabatier-Senderens, Enklaar (4) obtint, en partant du géraniol, le même décanol. A un résultat identique aboutirent Ipatiew (5), en réduisant le citral sous forte pression et température élevée (110 atm. 110°) avec le palladium comme catalyseur, Ishizaha (6) en hydrogénant le géraniol avec le palladium, d'après la méthode de Paal, et Adams et Garvey (7) en réduisant le citral au moyen du noir de platine oxydé mélangé à un « promoteur ».

Produits actifs. — En réduisant le citronellol sur le nickel à 150-160°, A. Haller et Martine (8) obtinrent le dihydrocitronellol. Malheureusement ils n'ont donné aucune constante sur le pouvoir rotatoire de leur alcool saturé. Plus tard Braun et Kaiser (9), employant la même méthode, réduisirent sous pression à 150° le citrouellal. Ils obtinrent le dihydrocitronellol actif, qui, comparé avec le décanol obtenu par la même réduction du citral, montre une nuance différente dans l'odeur. Enfin Rupe et Rinderknecbt (10) réduisirent le citronellal à la pression ordinaire avec le nickel comme catalyseur.

Réduction du rhodinol. — La question du rhodinol est très controversée : il est très difficile de se procurer un rhodinol pur, les produits commerciaux étant des mélanges. Dans le cas présent, l'emploi d'une matière première de pouvoir rotatoire maximum a moins d'importance, les impuretés éventuelles (citronellol, géraniol) ainsi que les deux formes terpinolénique et limonénique conduisant par hydrogénation au même décanol. En nous servant de la méthode de Fokin-Willstätter, nous avons obtenu aisément

(2) *Bull.* (3), 1904, t. **31**, p. 1209.
(3) *Ann. Chim.* (9), 1914, t. **1**, p. 144.
(4) *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2083.
(5) *D. ch. G.*, 1912, t. **45**, p. 3222.
(6) *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 2453
(7) *Am. Chem. Soc.*, 1926, t. **48**, p. 477.
(8) *C. R.*, t. **140**, p. 1303
(9) *D. ch. G.*, 1923, t. **56**, p. 2269.
(10) *Helv. chim. Acta*, 1924, t. **7**, p. 541-546.

le dihydrorhodinol. Le catalyseur a été préparé d'après Loew et régénéré d'après Vavon. La régénération étant aisée, nous avons employé la totalité du catalyseur dont nous disposions (14 gr.) :

52 gr. de rhodinol dissous dans 200 cc. d'alcool à 75 0/0 ($Eb_{16} = 113\text{-}115°$, $n_D^{14} = 1,4630$, $D_{18} = 0,8654$, $[\alpha]_{Hg_{5461}}^{14} = -3°,78$ dans un tube de 2 dm.)

ont été réduits en une heure et demie. L'absorption de l'hydrogène ayant cessé, nous avons constaté que la solution ne décolorait plus le brome. Le produit de la réaction est d'une grande pureté. Il bout dans l'intervalle d'un demi-degré sous 15 mm. à 109-109°,5. A la redistillation le point d'ébullition ne change plus.

Rendement : plus de 40 gr. Odeur de rose. Dans le ballon restent quelques cristaux, probablement produits de condensation.

Les constantes de ce dihydrorhodinol sont les suivantes :

$$n_D^{15} = 1,4370, \quad D_{18} = 0,830, \quad [\alpha]_{Hg_{5461}}^{14} = -2,21,$$
$$(l = 2), \quad [\alpha]_{Hg_{5461}}^{14} = -3°,67$$

La faible différence entre les pouvoirs rotatoires du rhodinol et du dihydrorhodinol est en concordance avec les nombreuses observations, surtout de Rupe (11), qui disent qu'une double liaison éloignée du carbone asymétrique n'a qu'une faible influence sur celui-ci. Les différences entre les pouvoirs rotatoires du citronellol et du dihydrocitronellol, trouvés par Rupe, sont aussi du même ordre.

Le dihydrorhodinol ainsi préparé est optiquement actif. Les différences de constitution entre le citronellol et le rhodinol disparaissent par hydrogénation ; il serait intéressant de comparer l'odeur du dihydrocitronellol et du dihydrorhodinol. Malheureusement un rhodinol de pouvoir rotatoire maximum n'était pas à notre disposition. Braun (12) qui, dans une série de mémoires s'occupe du problème « Odeur et asymétrie moléculaire », hydrogénant catalytiquement sous pression à 150° avec du nickel le citral et le citronellal, a obtenu les dihydrocitronellols inactif et actif qui, comparés, montraient une différence dans la nuance de l'odeur. L'odeur de l'hydrocitronellol actif rappelait un peu l'isopulégol, ce qui faisait penser à une condensation sous l'influence de la pression et de la température. En effet, Rupe et Rinderkneckt rendirent probable cette condensation isopulégolique, car leur dihydrocitronellol, préparé à froid avec du nickel, avait une odeur pure, sans rappeler l'isopulégol. Ils montrèrent de plus que le dihydrocitronellol de Braun avait un pouvoir rotatoire trop faible, ce qui est dû probablement à une racémisation partielle sous l'influence de la température et de la pression. Le dihydrocitronellol, préparé par Rupe avait un $[\alpha]_D = +4,14°$, tandis que celui de Braun était de $[\alpha]_D = +2°,23$.

(11) *Loc. cit.*
(12) *D. ch. G.*, t. 56, p. 2269; t. 58, p. 2110; t. 59, p. 1999.

Seules les catalyses effectuées à la température ordinaire et conduisant à un produit unique, donnent la certitude que l'odeur des corps cherchés n'est pas souillée par des impuretés.

Acétate du dihydrorhodinol. On ajoute à un mélange de 10 gr. décanol et 8 gr. anhydride acétique une goutte d'acide sulfurique conc. Le mélange s'échauffe. On continue à chauffer 10 min. sur le b.-m., on verse dans l'eau, on extrait à l'éther, on lave au bicarbonate, on sèche au sulfate de soude. $Eb_{18} = 115°,5-116°$, R^t 12 gr., $n_D^{11} = 1,4283$. Odeur faible.

III

Réduction catalytique du géraniol.

On dissout 60 gr. de géraniol ($Eb_{12} = 113-114°$, $n_D^{20} = 1,4760$) dans 200 ce. d'alcool à 75 0/0 et on ajoute 12 gr. de platine. L'absorption de l'hydrogène, vive au commencement, se ralentit ensuite. Quand la solution ne décolore plus le brome, on verse dans l'eau, on extrait à l'éther, on sèche et on chasse l'éther. Le tétrahydrogéraniol est pur d'emblée. $Eb_{13} = 106°,5-107$, $n_D^{17} = 1,4368$. Les produits de condensation et les hydrocarbures étaient en quantité négligeable. Un décanol paraissant identique à ce dernier a été préparé par Wallach (13) en traitant l'amine $(CH^3)^2CH.(CH^2)^3CH(CH^3)(CH)^2.NH^2$ par NO^2H.

IV

Hydrogénation sélective du citronellal.

Comme point de départ nous nous sommes servis d'un citronellal qui possédait les constantes suivantes :

$$Eb_{15} = 90-92°,\quad n_D^{18} = 1,4475,\quad (\alpha)_D^{14} = 11°,58,$$
$$d_{18}^{4} = 0,855,\quad (\alpha)_{Hg_{5461}}^{14} = 14°,36$$

On dissout 55 gr. de citronellal dans 200 cc. d'alcool à 75 0/0 et on ajoute 12 gr. de catalyseur en deux reprises. Quand une molécule d'hydrogène est absorbée, l'absorption s'arrête complètement. Le produit de la réaction ne décolore plus le brome, mais il donne les réactions des aldéhydes. On verse dans l'eau, on extrait à l'éther, on évapore l'éther et on fait la *combinaison bisulfitique* qu'on essore après quelque temps. Après avoir bien lavé, on décompose par la soude, on extrait à l'éther, on sèche et on ebasse l'éther. Le dihydrocitronellal bout sous 13 mm. à 81°,5-82° :

$$n_D^{17} = 1,4273,\quad d_{17}^{4} = 0,822,\quad (\alpha)_D^{12} = 10°,80,\quad (\alpha)_{Hg_{5461}}^{12} = 13°,33$$

Odeur de citron. Les alcools et les aldéhydes saturées de cette série possèdent une odeur agréable se rapprochant de celle de la série non saturée correspondante. Ils appartiennent comme la cive-

(13) *Lieb. Ann.*, 1912, t. 389, p. 197.

tone (14) au groupe des substances odorantes où la double liaison n'exerce pas d'influence sur les propriétés odorantes.

Le dihydrocitronellal a été préparé par v. Braun (15), avec un rendement qui ne dépasse pas 40 0/0 en oxydant le décanol correspondant par l'acide chromique. Bien avant lui Wallach (16), le prépara par la même méthode avec de très mauvais rendements en partant d'un décanol, obtenu par une série d'opérations, ayant comme point de départ la menthone-oxime.

Cette hydrogénation sélective nous paraissant surprenante, car dans cette série le groupement aldéhydique se réduit plus facilement que la double liaison, nous avons examiné l'action du catalyseur sur la cyclopentanone. Le groupement cétonique se laisse réduire facilement et la réduction se poursuit en partie jusqu'au cyclopentane. Ayant attribué l'hydrogénation sélective à une certaine fatigue du catalyseur, nous avons répété l'hydrogénation du citronellal avec un catalyseur fraîchement préparé.

On dissout 40 gr. de citronellal dans 200 cc. d'alcol à 75 0/0 et on ajoute 14 gr. de catalyseur. Au bout de deux heures, l'hydrogénation s'arrête complètement. Il y a une mol. de H^2 absorbée. On verse le liquide, qui ne décolore plus le brome, dans de l'eau et on extrait à l'éther. $Eb_{14} = 82\text{-}81^\circ$. La semicarbazone fond à 78-79° (17).

Le dihydrocitronellal pur, agité avec du platine régénéré, n'a pas absorbé d'hydrogène.

Nous donnons ci-dessous un tableau concernant les réductions sélectives ou en plusieurs temps effectuées jusqu'à présent :

Skita (18), palladium colloïdal.	citral, citronellal, citronellol.
Neuberg et Kerb (19), réduction phytochimique.....................	citral, géraniol.
Armstrong et Hilditch (20), nickel ...	citral, citronellal, citronellol.
Rupe et Rinderknecht (21), nickel ...	citronellal, citronellol.
Escourrou (22), nickel, pression réduite............................	citral, citronellal.
Adams et Garvey (23), platine et activateur........................	citral, géraniol, citronellol tétrahydrogéraniol.

L'oxydation du dihydrocitronellal a été effectuée en solution acétonique par le permanganate. Après avoir chassé l'acétone, on

(14) L. Ruzicka, *Helv. chim. Acta,* 1926, t. 9, p. 230-248.
(15) *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 2269.
(16) *Lieb. Ann.*, 1912, t. 389, p. 198.
(17) v. Braun, *loc. cit.*
(18) *D. ch. G.,* 1909, t. 42, p. 1635.
(19) *Biochem. Zeit.*, 1918, t. 92, p. 111.
(20) *Chimie et Industrie*, 1924, t. 12, p. 211.
(21) *Helv. chim. Acta*, 1924, p. 541.
(22) Thèse de doctorat, Lyon, 1925, p. 57.
(23) *J. of Am. Soc.*, 1926, t 48, p. 477.

entraîne la solution alcaline à la vapeur d'eau pour se débarrasser des huiles odorantes. En ajoutant de l'HCl, il se sépare des flocons épais qu'on extrait à l'éther. L'acide dihydrocitronellique (diméthyl-3.7-octanoïque, diméthyl-3.7-caprylique) distille sous 14 mm. à 138-139°, $n_D^{19} = 1,4338$.

Il est décrit comme une huile, ayant été préparé par Wallach (24) en traitant la menthone-oxime par la potasse. Plus tard v. Braun (25), le prépara par oxydation à l'aide de l'aldéhyde correspondante.

L'hydrogénation sélective du citronellal, avec oxydation ultérieure, est sans doute le procédé le plus avantageux pour l'obtention de cet acide décylique.

(Laboratoire de Recherches de la parfumerie Houbigant, Puteaux (Seine.)

N° 84. — Sur le citronellal et le rhodinal; par M. Albert VERLEY.

(2.6.1928.)

L'histoire du citronellal et surtout celle du rhodinal, quoique fort discutée depuis 25 ans, est restée jusqu'à présent passablement obscure.

En 1893, Barbier et Bouveault ont émis, pour la première fois, l'opinion que le citronellol gauche extrait de l'essence de géranium de Bourbon avait une formule de position différente de celle du citronellol droit que l'on obtient par réduction du citronellal de l'essence de citronelle. Ils ont attribué à ce dernier la formule α ou méthylénique $\left(\begin{array}{l}CH^2{=}C{-}CH^2{-}\\ \quad\ \ |\\ \quad CH^3\end{array}\right)$ réservant la formule propénylique β $\left(\begin{array}{l}CH^3{-}C{=}CH{-}\\ \qquad |\\ \quad\ CH^3\end{array}\right)$ au rhodinol (comptes rendus (1893) 118 (1894) 119 (1894) 112 (1896). Ils ont tenté de préparer le rhodinal par oxydation du rhodiuol (*C. R.*, 1896, t. **122**, p. 737) mais ils n'ont pas obtenu l'aldéhyde attendue, mais une cétone qu'ils ont considérée comme étant la menthone et ils ont supposé que le rhodinal subissait une transposition pour fournir cette cétone.

Plus tard, Barbier et Locquin, *C. R.*, t. **157**, p. 1114) en déshydratant par l'acide sulfurique étendu l'hydroxycitronellol ont obtenu un rhodinol droit dont l'odeur de rose se différencie nettement de celle du citronellol qui a servi de point de départ. Comme la différence constatée entre les deux alcools ne peut provenir ici que d'une isomérie de position et comme, d'autre part, le rhodinol ne peut avoir que la formule propénylique, Barbier a conclu que le citronellol et le citronellal avaient la formule α.

D'un autre côté, Harries et Himmelmann (*D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2187) en étudiant les produits de décomposition de l'ozonide du citronellal ont admis que ce dernier n'était pas un corps homogène

(24) *Loc. cit.*
(25) *Loc. cit.*

mais bien un mélange des deux formes α et β. Ils ont trouvé ces aldéhydes en proportions variables suivant la provenance de l'essence de citronelle, mais la moyenne de leurs expériences indiquerait que le rhodinal et le citronellal se trouvent en proportions à peu près équivalentes dans le citronellal naturel.

Tout récemment, Grignard et Dœuvre (*Bull. Soc. Ch.*, 1928, N° 40, p. 428) poursuivant leurs recherches sur la décomposition des ozonides de différentes substances appartenant à la série terpénique, ont admis que le citronellal ne contenait que 20 0/0 de la forme α et 80 0/0 de la forme β. Ces résultats paraissant être en contradiction avec les travaux cités précédemment et avec nos recherches personnelles relatives aux dérivés de la série du citral, nous avons repris soigneusement l'étude du citronellal et nous avons également préparé et étudié le rhodinal qui n'avait été qu'à peine entrevu jusqu'à ce jour.

Citronellal. — Nous avons tout d'abord préparé un citronellal rigoureusement pur. A cet effet, 3 kgs de citronellal à 90 0/0 obtenu par distillation fractionnée de l'essence de citronelle Java ont été agités avec 6 kgs de bisulfite de soude à 40 0/0 additionné de 300 grammes de sulfite de soude (afin de neutraliser l'acide sulfureux libre) et 3 kgs de glace pilée; le tout se prend très rapidement en masse cristalline et s'échauffe fortement malgré la présence de la glace.

La masse est essorée rapidement et lavée à l'éther à plusieurs reprises; on cesse le lavage lorsqu'une partie de l'éther évaporé ne laisse plus la moindre particule odorante. On a obtenu de la sorte $2^{kgs},550$ de citronellal après l'évaporation de l'éther. Cette portion a été traitée une seconde fois par le bi-sulfite, exactement dans les mêmes conditions que précédemment, et après second traitement il est resté $2^{kgs},475$ de citronellal pur.

Les constantes physiques du citronellal et du rhodinal, dont il sera question plus loin, ont été prises avec le plus grand soin par notre chef de laboratoire, le Dr Meurisse, et contrôlées par le Dr Descamps, professeur de chimie à l'Université de Bruxelles.

Constantes physiques du citronellal.

Point d'ébullition : 82° sous 2 mm. — Densités : $D^{20}_{20} = 0,8682$; $D^{20}_{4} = 0,8668$.

Indices de réfraction : appareil utilisé : le Pulfrich.

Température 20° ± 0°,05. — Précision des indices : 4 décimales.

Rouge hélium	$\lambda = 6678,1$	$1,4502 = n$
Rouge hydrogène (H_α).	$\lambda = 6563$	$1,4507 = n$
Jaune sodium	$\lambda = 5893$	$1,4534 = n$
— hélium..........	$\lambda = 5875,6$	$1,4535 = n$
Vert mercure..........	$\lambda = 5460,9$	$1,4565 = n$
— hélium...........	$\lambda = 5015,6$	$1,4587 = n$
— hydrogène (H_β)...	$\lambda = 4861,5$	$1,4602 = n$
Violet hydrogène......	$\lambda = 4340,6$	$1,4660 = n$
— mercure (H_γ)....	$\lambda = 4358,6$	$1,4657 = n$

Etude de la courbe de dispersion $(n\lambda^2)$. Si nous portons sur un raphique respectivement en ordonnées les valeurs de $1/n$ et en bscisse celle des λ^2 correspondantes, nous obtenons une droite our toutes les longueurs d'ondes avec une très légère inflexion ans la région des λ minima. Nous pouvons donc en conclure que a courbe de dispersion est une hyperbole équilatère et que par onséquent l'échantillon étudié n'est pas un mélange de 2 corps à moins que ces 2 substances n'aient des dispersions identiques, e qui serait tout à fait extraordinaire). Ceux qui ont la pratique le ce genre de mesure savent qu'il suffit de 1 0/0 d'impuretés pour nodifier entièrement l'allure de la courbe. Nous pouvons donc onsidérer notre citronellal comme rigoureusement formé d'une ubstance unique.

Pouvoirs rotatoires :

Températ. 20° ± 0°,1. — Epaisseur du liquide 470,5 m/m. ± 0,25 mm.

λ		Lecture	Spécifique	Erreur
Jaune sodium	5893	37°48 droit	9°19	± 0°01
— mercure ...	5780	39,66	9,73	± 0,01
Vert mercure.....	5460,9	41,01	11,53	± 0,01
Violet mercure ...	4358,6	104,22	25,56	± 0,01

Les mesures faites avec la plus grande précision en utilisant 4 α différents nous ont permis de tracer le graphique $\frac{1}{\alpha}\lambda^2$. La réunion des quatre points nous donnant une droite, nous pouvons en conclure que la dispersion est simple et que le liquide n'est pas un mélange de deux substances (ce qui confirme les résultats obtenus par l'étude des indices de réfraction).

Afin de confirmer par une preuve d'ordre chimique les résultats très nets obtenus par l'étude des constantes physiques du citronellal, nous avons étudié une combinaison bien définie de ce dernier et nous avons choisi pour cela, la semi-carbazone qui, à notre avis, est la forme la plus convenable pour l'étude du citronellal; en effet, cette semi-carbazone fond à basse température sans présenter trace de décomposition comme le font certaines semi-carbazones.

Pour la préparer, nous avons mis en présence, en solution alcoolique 1/10 de molécule de citronellal technique à 90 0/0 avec un peu plus de 1/10 de molécule de chlorhydrate de semi-carbazide additionné de la quantité correspondante d'acétate de soude. Il se sépare très rapidement de petites aiguilles blanches et du jour au lendemain la liqueur est prise en masse. Si on ajoute un peu d'eau pour précipiter la totalité de la semi-carbazone qu'on essore et qu'on presse fortement entre deux doubles de papier buvard, on obtient la semi-carbazone en rendement théorique, dont le point

de fusion est de 82°. Si on fait une série de cristallisations fractionnées de cette semi-carbazone et qu'on recherche dans les eaux-mères la présence d'un corps isomère, on obtient toujours le même produit fondant à 82° à l'état brut. Si on purifie soigneusement par cristallisation, cette semi-carbazone pour éliminer les traces d'huile qui souillent les cristaux, on obtient le point de fusion de **83°,5**.

Il paraît donc évident que le citronellal ne contient qu'une seule substance, à moins que le mélange de 2 semi-carbazones du citronellal et du rhodinal, ne fonde toujours, quelles que soient leurs proportions, à la même température. Or, nous montrerons plus loin par l'étude du rhodinal qu'il n'en est pas ainsi et qu'un mélange de 2 semi-carbazones fond toujours à une température inférieure à 82°.

Avant d'aborder l'étude du rhodinal, nous dirons quelques mots de l'hydroxycitronellal qui a servi de point de départ pour en faire la synthèse.

Hydroxycitronellal. — Malgré ou plutôt à cause de sa grande importance technique, l'hydroxycitronellal n'a pas eu jusqu'ici, à notre connaissance, les honneurs d'une publication scientifique dans un journal de chimie pure.

C'est peut-être une des substances de la chimie organique dont la préparation est la plus délicate. Elle exige un tel raffinement de précautions minutieuses que la plupart des chimistes qui ont monté cette fabrication ont eu des difficultés énormes et il leur a fallu des mois d'études avant de pouvoir obtenir une production régulière. Aussi ce produit, quoique employé depuis près de 20 ans, est resté secret pendant longtemps et n'est vendu à l'état de pureté et sous son nom véritable que depuis quelques années.

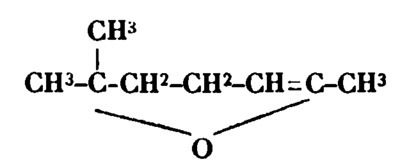
Voici, en quelques traits, l'historique de cette intéressante préparation :

En 1896 (Verley, *Bull. Soc. Ch.*, t. **17**, p. 176) nous avons préparé le premier corps appartenant à cette série en dissolvant dans l'acide sulfurique à 65 0/0 la méthylhepténone; en étendant d'eau et en traitant par un carbonate alcalin on décompose l'éther sulfurique

de l'alcool tertiaire qui s'est formé

$$\left(CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{\displaystyle O\text{-}SO^3H}{C}}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3\right)$$

et on met en liberté l'hydroxyméthylhepténone, corps instable qui a la curieuse propriété de fournir un oxyde cyclique :



par simple distillation par suite de l'élimination d'une molécule d'eau entre la fonction alcool tertiaire et la fonction cétone considérée sous sa forme énolique.

A la même époque (Tiemann, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 807), en agitant avec l'acide sulfurique à 10 0/0 le citronellol, réussit à obtenir l'hydroxycitronellol. D'autres corps appartenant à la même série ont été préparés par la suite, tel que l'hydroxypseudo-ionone obtenu en 1902, par P. Coulin (*D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 854) en dissolvant la pseudo-ionone dans l'acide sulfurique à 68 0/0 et traitement ultérieur par un alcali. Mais si l'on cherche à préparer ainsi l'hydroxycitrouellal, on n'obtient pas même une trace de ce dernier composé ; en effet, les acides transformant le citronellal en isopulegol, c'est ce dernier qui s'hydrate en fournissant le menthoglycol :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C(OH)-CH \Big< \begin{matrix} CH(OH)-CH^2 \\ CH^2 ——— CH^2 \end{matrix} \Big> C-CH^3$$

Il nous paraît que l'origine de la découverte de l'hydroxycitronellal est indiquée dans le brevet de la Société Knoll et C° (D.R.I. 165.726, 19 avril 1904) qui revendique l'emploi de l'acide sulfurique ou d'autres acides sur la combinaison bi-sulfitique de la pseudo-ionone pour obtenir l'hydroxypseudo-ionone. Elle applique la même méthode pour obtenir l'hydroxycitronellalacétone dont ils décrivent les propriétés.

De là à passer à l'hydroxycitronellal il n'y a qu'un pas, assez difficile à franchir en vérité. Quoiqu'il en soit, c'est dès l'année 1905 que paraissent les premières compositions de parfumerie à base d'hydroxycitronellal et en particulier le fameux muguet de Dralle qui fit sensation à l'époque.

Pour obtenir l'hydroxycitronellal, il est nécessaire de bloquer au préalable la fonction aldéhydique, de faire l'hydratation du produit ainsi obtenu et de débloquer ensuite pour régénérer l'aldéhyde libre, ce qui n'est pas facile étant donné que l'hydroxycitronellal est une substance extrêmement sensible à l'action des acides même très étendus et ne résiste qu'aux alcalis faibles.

On peut employer cependant trois méthodes pour arriver au but. La première est celle qui dérive du procédé de Knoll. Elle est basée sur ce fait que la combinaison bi-sulfitique du citronellal, même à l'état libre, a une certaine stabilité, stabilité qui est beaucoup augmentée si l'on opère à très basse température. A 15° au-dessous de zéro, cette combinaison est à peine dissociée, de sorte que si l'on projette dans l'acide sulfurique concentré refroidi à — 20° la combinaison bi-sulfitique du citronellal réduit en poudre, ce dernier se dissout immédiatement en mettant en liberté la combinaison sulfureuse libre du citronellal qui s'hydratant sous l'influence de l'acide sulfurique pour donner l'éther sulfurique de l'alcool tertiaire, reste dissous dans le mélange.

En traitant par l'eau et ensuite par le carbonate de soude, comme nous l'avons fait pour le dérivé correspondant de la méthylhepténone, on obtient l'hydroxycitronellal libre.

Un autre procédé consiste à bloquer la fonction aldéhydique par l'acide cyanhydrique. A cet effet, on forme une cyanhydrine du citronellal par double décomposition entre sa combinaison bi-sul-

fitique et le cyanure de sodium. La cyanhydrine est hydratée ensuite et le produit obtenu est simplement distillé dans le vide pour éliminer les éléments de l'acide cyanhydrique et donner naissance à l'hydroxycitronellal.

La troisième méthode consiste à hydrater l'acétate de l'énol du citronellal que l'on obtient par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude sur ce dernier à une température relativement basse, afin d'éviter la formation d'une trop grande quantité d'acétate d'iso pulégol. On décompose ensuite par les alcalis faibles l'acétate de l'énol de l'hydroxycitronellal ainsi obtenu, pour avoir ce dernier à l'état libre.

Quel que soit le procédé employé, l'hydroxycitronellal est toujours mélangé d'une certaine proportion de mentho-glycol; on le purifie par combinaison bi-sulfitique. Cette dernière combinaison est très soluble dans l'eau, ce qui permet de la purifier aisément par des lavages à l'éther ou à la benzine.

Finalement, l'hydroxycitronellal pur ainsi obtenu est rectifié dans le vide, sous une pression qui ne doit pas dépasser 2-5 mm. sans cela il se produirait des traces de rhodinal et de l'iso-pulégol β qui modifieraient profondément le parfum délicat et si caractéristique de muguet et de tilleul que possède l'hydroxycitronellal parfaitement pur.

Les constantes physiques sont les suivantes :

Point d'ébullition : 116 sous 5 mm.
Pouvoir rotatoire : α_D^{20} (10 cm.) $= + 8°,30$.
Densité : $15° = 0{,}931$; $N_D^{20} = 1{,}456$.

Nous n'avons pas réussi jusqu'à présent à obtenir une combinaison cristallisée de l'hydroxycitronellal. La phénylhydrazone, l'oxime et même la semi-carbazone sont huileuses.

L'hydroxycitronallal s'oxyde assez facilement lorsqu'il est laissé l'air libre. On peut facilement le stabiliser en employant les corps à fonction antioxygène mis en lumière par M. Moureu. A cet effet, 1 à 2 grammes d'hydroquinone par kilog suffiront pour arrêter considérablement l'oxydation.

Notons en passant que l'hydroquinone est un excellent stabilisateur pour certaines essences naturelles et en particulier pour les essences de citron et de Portugal dont il empêche le rancissement en arrêtant l'oxydation des terpènes. Son emploi n'est cependant pas sans danger, car nous avons remarqué que l'hydroquinone colore fortement en brun certaines compositions de parfumerie contenant, en particulier, de l'indol ou de l'héliotropine. Si on craint cet inconvénient, on pourra stabiliser l'hydroxycitronellal en employant le procédé que nous avons indiqué pour stabiliser les aldéhydes (*Bul. Soc. Ch.*, 1927, t. **41**, p. 791) qui consiste à les mélanger avec un peu plus d'une molécule d'alcool benzylique ou phényléthylique, de manière que par suite de la formation de l'hémi-acétal, l'oxydation et la polymérisation sont complètement arrêtées et l'aldéhyde peut se conserver indéfiniment.

Rhodinal. — Autant il est facile d'obtenir par distillation la décomposition de l'hydroxycitronellal, de petites quantités de rho-

dinal et d'iso-pulégol, si on ne prend pas de précautions suffisantes, autant il est difficile de préparer le rhodinal en quantités appréciables par cette méthode.

En effet, si on élève la température de décomposition pour augmenter le rendement, on obtient principalement l'iso-pulégol β et il se forme en même temps une quantité de produits de condensation qui restent dans l'alambic.

L'acide oxalique que l'on emploie généralement pour déshydrater les alcools tertiaires remplit très bien le but proposé dans le cas actuel, mais transforme immédiatement la totalité du rhodinal en isomère, l'iso-pulégol β.

Nous n'avons pu obtenir le rhodinal que dans l'emploi d'un nouveau réactif dont nous avons découvert l'application, très importante en chimie organique dans une foule de cas tels que : hydratation, déshydratation. isomérisation, condensation, acétalisation, éthérification, etc. Ce réactif qui n'est autre que la silice sous forme de la terre d'infusoires fera l'objet d'une prochaine communication.

Dans le cas actuel, on introduit dans un ballon en pyrex, 500 gr. d'hydroxycitronellal, auxquels on a ajouté 25 gr. de terre d'infusoire. En distillant sous vide ce mélange, on récolte à la température de 100° sous 20 mm. environ, une huile légère qui vient surmonter une couche d'eau assez importante. L'opération est très rapide et il ne reste dans le ballon que 25 à 30 0/0 d'un produit d'nn point d'ébullition plus élevé. Si on pèse la quantité d'eau obtenue, on constate que l'on obtient un peu plus que la quantité théorique qui correspondrait à la déshydratation pure et simple de l'hydroxycitronellal.

La réaction se produit en trois phases :

Il se forme tout d'abord du rhodinal qui, sous l'action isomérisante de la silice et de la chaleur, se transforme dans le deuxième stade en partie en iso-pulégol β, dans le troisième stade se condense avec lui-même pour former un dérivé de la formule $C^{10}H^{24}O$ avec élimination d'une molécule d'eau. C'est ce qui explique pourquoi on trouve plus que la quantité d'eau théorique.

Le mélange iso-pulégol et rhodinal, qui contient environ 30 0/0 de rhodinal, est traité par le bi-sulllte de soude bien neutre, exactement dans les conditious où l'on opère pour purifier le citronellal. Une combinaison cristalline se forme immédiatement, que l'on épuise à l'éther à plusieurs reprises pour éliminer toutes traces de l'iso-pulégol qui la souille. Il faut se hâter de faire cette opération, car la combinaison bi-sulfitique du rhodinal, plus facilement encore que celle du citronellal, prend d'abord une forme labile, soluble dans l'eau. puis finalement se transforme en dérivé sulfoné indestructible par les lessives alcalines.

Finalement, la combinaison bisulfitique décomposée par la soude étendue en présence d'éther, abandonne le rhodinal pur qui, rectifié dans le vide, présente les constantes suivantes :

Point d'ébullition : 83° sous 2 mm.

Densités : $D_0^0 = 0,8752$; $D_4^0 = 0,8751$; $D_{20}^{20} = 0,8709$; $D_4^{20} = 0,8694$.

Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D^{20} = + 1°10'$.

Indices de réfraction : appareil utilisé : le Pulfrich.

Température 20° ± 0°,05. — Précision des indices : 4 décimales.

Jaune mercure λ....	{ 576,9 / 579 }	$n = 1,4465$
Vert mercure λ.....	5460,9	$n = 1,4498$
Violet mercure λ....	4358,6	$n = 1,4591$

Etude de la courbe de dispersion.

Le graphique $1/n$ et λ^2 nous donne une droite parfaitement rectiligne.

En conséquence, le rhodinal est un produit qui, physiquement peut être considéré comme chimiquement pur. Nous en avons préparé la semi-carbazone qui s'obtient, comme celle du citrouellal. Le produit brut fond immédiatement à la température de 75°. Après plusieurs cristallisations, on obtient la température de 75°,5. Si l'on recherche dans les eaux-mères l'existence d'une seconde semi-carcarbazone, on n'en trouve pas de traces. Jusqu'à la lin, les eaux-mères précipitées et recristallisées laissent toujours un produit fondant à 75°.

Si maintenant nous mélangeons en parties égales des semi-carbazones du rhodinal et du citronellal et que nous en prenions le point de fusion, nous trouvons que la masse commence à se ramollir à 70° et fond entre 73°-74°,5. Si nous mettons deux parties de la semi-carbazone citronellal contre une de celle du rhodinal, nous obtenons le ramollissement à 73°, fusion complète entre 74-78°. Finalement en mettant deux parties de rhodinal contre une de citronellal, on obtient ramollissement à 66°, point de fusion 73°.

On voit donc que dans aucun cas, du moment que la semi-carbazone du citronellal est mélangée à celle du rhodinal, le point de fusion ne s'approche de 82° et il reste même inférieur au point de fusion de la semi-carbazone du rhodinal pur. Ce fait est donc tout à fait caractéristique pour démontrer que les deux produits sont entièrement distincts.

Le rhodinal à l'état pur possède une odeur qui semble peu différente de celle du citronellal, mais si on le dilue dans l'alcool, on perçoit une odeur de roses fraîches tout à fait distincte de l'odeur de mélisse que présente le citronellal à la même dilution.

Nous avons tenté de produire le rhodinal par oxydation avec le mélange chromique. Tout d'abord on observe que le mélange très dilué qui suffit à oxyder le géraniol pour donner le citral n'a aucune action sur le rhodinol pur, gauche, droit ou racémique. La réaction ne s'amorce qu'avec un mélange contenant 500 gr. de bichromate de soude pour 3 litres d'eau, ce qui entraîne d'une part, la formation de résines, d'autre part, la transposition immediate du rhodinal en iso-pulégol β ou pulégol. Ce dernier s'oxyde à son tour pour former la pulégone. C'est ce dernier produit que Barbier et Bouveault ont pris pour de la menthone, ce qui s'explique à cause

de la grande similitude d'odeur des deux cétones. La transposition du rhodinal en menthone est donc inexistante.

Le pulégol ou iso-pulégol β ne paraît pas avoir été préparé jusqu'à présent à l'état pur. Schimmel et Co admettent que l'iso-pulégol du citronellal est un mélange des deux formes et se basent sur le fait que Harries et Himmelman (*Bull.*, t. **41**, p. 2691) ont déterminé ces deux formes par l'étude des ozonides. Il correspondrait aux deux formes qui d'après ces deux auteurs existent dans le citronellal.

Nous montrerons ci-après dans l'étude de la transposition des ozonides que ce point de vue est erroné. L'iso-pulégol du citronellal ne peut avoir que la forme α à moins que la transposition n'ait été opérée brutalement par des acides forts qui peuvent faire passer une partie de la forme α à la forme β. Le pulégol a une odeur de menthe très agréable différente de celle de l'iso-pulégol.

Point d'ébullition : 90° sous 10 mm. — $D_0^0 = 0{,}9407$.

Densités : $D_4^0 = 0{,}9406$; $D_{20}^{20} = 0{,}9275$; $D_4^{20} = 0{,}9260$.

La densité est plus forte que celle de l'iso-pulégol α ($D^{17,5} = 0{,}9145$) ce qui s'explique par le fait que la double liaison est voisine d'un noyau hydrobenzénique, fait à rapprocher de la différence de densité qu'on observe entre l'eugénol et l'iso-eugénol, etc.

Par oxydation avec le mélange chromique, il fournit la pulégone dont la semi-carbazone, après recristallisation, fond à 172° ; les eaux-mères contiennent une certaine quantité d'une autre semi-carbazone d'un point de fusion inférieur et qui est probablement la semi-carbazone de la pulégone racémique.

Conclusions. — Des faits énoncés précédemment, on peut conclure :

1° Que le citronellal est une substance unique, sans aucun mélange d'aldéhydes isomères.

On pourra objecter que la preuve physique tirée des indices de réfraction et des pouvoirs rotatoires n'est pas entièrement concluante puisque les mesures ont été effectuées sur le citronellal extrait d'une combinaison bi-sulfitique cristallisée et que les eaux-mères de cette combinaison pouvaient contenir une combinaison du rhodinal. Cet argument ne peut pas être retenu puisque l'étude de la semi-carbazone a été faite avec le citronellal isolé par simple fractionnement et que cette semi-carbazone s'est révélée comme un corps unique sans aucun mélange.

2° Que le rhodinal obtenu par déshydratation de l'hydroxycitronellal est également un corps unique dont les propriétés physiques, y compris l'odeur, diffèrent nettement de celles du citronellal. La formation de la double liaison se fait suivant la règle établie dans les cas analogues et il est intéressant de noter qu'il ne s'est pas formé trace de la déshydratation dans le sens de la forme méthylénique.

Comme la forme β est la seule qu'on puisse attribuer au rhodinal, on peut en conclure par exclusion que la formule α est la seule qui puisse s'attribuer au citronellal.

Voici donc confirmé, nous pensons d'une façon concluante, nos vues relatives à la prédominance de la forme α dans la formation

des corps de la série terpénique, probablement par la fixation directe du méthylène naissant, produit par réduction de CO^2 sous l'influence de la chlorophylle, sur la chaîne ou le noyau carboné en formation dans les cellules qui produisent les essences. Par exemple, l'essence de citronelle contient deux isomères, le citronellal et le géraniol, possédant tous deux la forme α. L'essence de bois de rose contient le linalool α, l'essence de lémongrass, le citral α mélangé avec une certaine proportion de citral β qui doit se former ensuite. (En effet, les essences vieilles de lémongrass contiennent une proportion de citral β beaucoup plus importante que les essences fraîches). Finalement, l'essence de citron contient le limonène (forme α) et un citral qui a même deux fois la forme α car nous avons découvert que dans l'essence de citron existait un nouveau citral, le citral γ, qui a la formule :

$$\begin{array}{l}CH^3\text{-}\underset{\displaystyle CH^2}{\underset{\|}{C}}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^2}{\underset{\|}{C}}\text{-}CH^2\text{-}COH\end{array}$$

Il ne paraît y avoir que peu d'exceptions à cette règle. Par exemple, l'essence de térébenthine contient surtout le pinène β et une faible quantité de pinène α, mais si l'on se rappelle que d'après nos observations, la forme α passait facilement à la forme β sous l'influence des acides, on peut admettre que c'est à la présence de l'acide abiétique contenu dans l'essence de térébenthine que le pinène α formé à l'origine passe par la suite à la forme β qui prédomine.

(Travaux faits au laboratoire de recherches des Etablissements Albert Verley.)

N° 85. — Sur la transposition des ozonides; par M. Albert VERLEY.

(4.6.1928.)

En l'année 1894 nous faisions nos premiers travaux sur l'oxydation par l'ozone des substances organiques, ce qui nous a conduit à prendre, en collaboration avec M. Marius Otto, des brevets pour une nouvelle méthode de fabrication de la vanilline, de l'héliotropine, de l'aldéhyde anisique. Un peu plus tard, ayant réussi à obtenir un appareil à grand rendement, basé sur l'emploi de la décharge oscillante pour la production industrielle de l'ozone, nous fûmes naturellement conduits à étudier l'action de l'ozone sur d'autres substances organiques et nous avons été amenés à constater que l'ozone fixe O^2 sur les doubles liaisons (comme le font Cl^2 et Br^2) en formant des composés endothermiques susceptibles de se décomposer de façon explosive, si on ne prend pas soin de modérer la réaction de décomposition.

Quoique ces travaux aient été bien antérieurs aux premières publications de Harries et de ses collaborateurs, nous n'en avons fait aucune mention à cette époque, parce que nous avions observé

en même temps une classe d'hydrates d'ozonides solubles dans l'eau en toutes proportions, oxydants énergiques plus stables que l'eau oxygénée et qui, à la suite d'essais faits par M. Trillat à l'Institut Pasteur, s'étaient révélés comme des antiseptiques de premier ordre, de sorte que les dirigeants de la Société qui exploitait nos procédés, nous avaient demandé de garder le secret le plus absolu sur nos expériences.

En poursuivant nos études et dans les nombreux cas que nous avons eu l'occasion d'examiner, nous avons observé que l'ozone entraînait souvent la rupture de la double liaison comme dans les cas types que nous avions examinés, mais que dans d'autres circonstances la réaction ne se produisait plus dans le même sens et qu'en général les résultats étaient beaucoup moins nets. beaucoup moins précis que la transformation de l'iso-eugénol, de sorte qu'il ne nous a pas été possible d'établir la préparation industrielle d'aucun autre produit organique, à l'exception de la vanilline. Nous n'avons pas été les seuls à éprouver cette déception, car les chimistes de la firme Farbenfabriken Bayer et C° à Elberfeld, qui avaient acquis la licence de nos brevets allemands pour la production de l'ozone, n'ont pas été plus heureux que nous et ont été incapables d'appliquer l'ozone à d'autres fabrications que celle d'un produit de chimie minérale, le permanganate de potasse.

Aussi, nous avons été étonnés lorsque nous avons lu plus tard les publications de Harries et de ses collaborateurs, en constatant qu'ils généralisaient d'une façon aussi complète le principe que nous avons établi dans le cas particulier de la double liaison reliée au noyau benzénique. Si nous n'avons pas répondu à cette époque, c'est que nous étions alors dans l'impossibilité matérielle de réaliser les travaux qu'eussent exigés une polémique engagée à ce sujet. Comme nous le faisions remarquer dans une publication récente (*Bull. Soc. chim.*, 1924, t. **35**, p. 1653) on ne doit pas se fier entièrement à la décomposition des ozonides pour établir la fixation d'une double liaison; il peut se produire des transpositions et notre expérience, déjà fort ancienne, de cette question, nous conduit à établir les règles suivantes.

Trois cas peuvent se présenter :

Premier cas. — L'ozonide est formé par fixation de l'ozone sur une double liaison occupant une position privilégiée. Dans ce cas aucune transposition n'est possible et l'ozonide se décompose dans le sens prévu par notre théorie. C'est le cas, par exemple, de l'isosafrol, qui donne quantitativement l'aldéhyde éthylique et le pipéronal, l'iso-eugénol, l'aldéhyde éthylique et la vanilline, l'acide cinnamique, l'aldéhyde benzoïque et l'acide glyoxylique, la méthylhepténone β qui fournit l'acétone et l'aldéhyde lévulique, etc...

Deuxième cas. — L'ozonide est formé sur une double liaison occupant une position indifférente. Un cas typique nous est fourni par l'acide oléique :

$$\underset{}{CH^3}\text{-}(CH^2)^6\text{-}\underset{8}{CH^2}\text{-}\underset{9}{CH}=\underset{10}{CH}\text{-}\underset{11}{CH^2}\text{-}(CH^2)^6\text{-}CO^2H$$

Dans la chaîne la position de la double liaison en 9-10 est indif-

férente, c'est-à-dire si elle passe à la position 8-9 ou à la position 10-11, ces deux positions sont équivalentes à la première. Dans ce cas la transposition est possible et l'ozonide $-CH^2-CH-CH-CH^2-$

O — O

peut passer par déplacement de l'un des oxygènes par pivotage autour de l'autre oxygène, soit à la position $-CH^2-CH^2-CH-CH-$

O — O

soit à la position $-CH-CH-CH^2-CH^2-$.

O — O

Or, l'expérience prouve que la transposition se produit en effet, et qu'à côté de l'aldéhyde nonylique qui est le produit principal, il se forme des aldéhydes homologues supérieurs et inférieurs. Ce fait nous a forcé à abandonner la fabrication de l'aldéhyde nonylique par cette méthode, malgré le bas prix de la matière première, en raison des difficultés que nous avons éprouvées pour purifier l'aldéhyde nonylique obtenu et cela malgré les précautions que nous avons prises d'opérer à température très basse.

Troisième cas. — Le troisième cas qui peut se présenter et qui est le plus important est celui où la transposition ne peut pas être évitée et se produit toujours dans une certaine proportion. C'est le cas où l'ozonide est formé sur une double liaison voisine d'une position privilégiée.

Nous avons déjà cité le cas de l'eugénol qui, par oxydation par l'ozone, se comporte comme si l'on avait à faire à l'iso-eugénol, c'est-à-dire que l'ozonide de l'eugénol se transpose en partie en celui de l'iso-eugénol; on obtient ainsi la vanilline accompagnée seulement d'une petite quantité d'homo-vanilline.

Un autre cas encore plus typique vient de nous être fourni par le citronellal, dans lequel l'ozonide de la forme α se transpose dans la forme β dans la proportion de 50 0/0 environ dans les expériences Harries et de 80 0/0 dans les expériences de Grignard et Dœuvre. Il en est de même de l'ozonide du géraniol et du citral qui se transpose également dans la forme β et, d'après le mode opératoire suivi par M. Grignard et ses collaborateurs sur les composés terpéniques, il paraît se former un équilibre qui donne toujours 80 0/0 de l'ozonide de la forme β et 20 0/0 de l'ozonide de la forme α. Beaucoup d'autres expériences sont venues confirmer notre conviction dans ce sens, mais comme elles résultent d'essais datant de plus de 30 années et qui, n'ayant pas été faits dans un but de publication scientifique, n'ont pas été accompagnés d'analyses suffisamment précises, nous ne pouvons les citer comme exemple.

On comprend que cette transposition peut varier et est dépendante d'un grand nombre de facteurs, tels que la température où se fait l'ozonisation, la concentration de l'ozone et surtout la méthode de décomposition de l'ozonide. A notre avis, c'est surtout dans cette dernière phase que la transposition a lieu et c'est ce qui nous permet d'expliquer les résultats différents obtenus par les divers expérimentateurs.

Le phénomène de la transposition des ozonides n'a rien qui doive nous étonner, si l'on veut bien se rappeler le mécanisme qui permet d'expliquer l'échange des groupements fonctionnels, par exemple, le passage d'un aldéhyde à un alcool sous l'influence de l'éthylate d'aluminium, il faut admettre que dans l'hémi-acétal

$$\underset{\displaystyle|\atop\displaystyle OMe}{\overset{I}{R\text{-}CH}}\text{-}O\text{-}\overset{II}{CH^2}\text{-}R^2$$

le groupement OMe passe de la position I à la position II et que l'hydrogène suivant le chemin inverse cet échange se produit très aisément puisqu'il a lieu même à la température ordinaire.

D'autre part, nous avons indiqué la mobilité du groupement OMe pour expliquer d'autres réactions telles que celle de Cannizaro, l'aldolisation, l'acétolisation, etc... et dont le mécanisme paraissait jusqu'à présent assez obscur. Il n'y a donc aucune impossibilité d'admettre que dans les ozonides le déplacement de l'un des atomes d'oxygène puisse se faire et s'échanger contre un atome d'hydrogène voisin par un mécanisme analogue.

(Travaux faits au Laboratoire de la Société anglo-française des parfums, à Courbevoie, de 1896 à 1899.)

N° 86. — Sur quelques éthers mixtes d'alcools employés en parfumerie ; par P. SCHVING et S. SABETAY.

(17.5.1928.)

Il s'agit dans le présent travail de la préparation des éthers mixtes de l'acide carbonique; ces corps se laissent facilement préparer avec un rendement presque quantitatif, en faisant agir le chlorocarbonate d'éthyle sur une solution chloroformique d'alcool gras ou cyclique en présence de pyridine anhydre.

Ce sont des liquides mobiles, qui distillent dans le vide sans décomposition, de saveur brûlante, d'odeur agréable, rappelant l'alcool de départ.

Toutefois, les alcools tertiaires ne se laissent pas directement carboxéthyler par cette méthode; il est nécessaire de préparer d'abord le dérivé sodé, qu'on met ensuite en réaction avec le chlorocarbonate d'éthyle.

Exemple : Ether carboxéthylique de l'alcool phényléthylique.

$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2O\text{-}COOC^2H^5$, soit $C^{11}H^{14}O^3$

On verse une solution chloroformique d'une molécule de chlorocarbonate d'éthyle, par petites portions et en refroidissant à la glace dans une solution chloroformique d'une molécule d'alcool phényléthylique avec une molécule de pyridine.

On abandonne pendant la nuit. On lave à l'eau faiblement acidulée, puis à l'eau. On sèche, chasse le chlorolorme et fractionne. On obtient le dérivé annoncé avec $Eb_{17} = 140\text{-}141°$, $D_{22} = 1,063$ et $n_D^{22} = 1,4889$.

On obtient de même les dérivés carboxéthyliques de :

Alcool benzylique avec.	$E_{20} = 122-124°$	$n_D^{24} = 1,4899$	$D_{24} = 1,084$
— cinnamique — .	$E_{16} = 164-166$	$n_D^{24} = 1,5214$	—
— anisique — .	$E_{16} = 166-167$	$n_D^{23} = 1,5010$	—
Géraniol avec..........	$E_{17} = 145-148$	$n_D^{21} = 1,4530$	—
Citronellol avec........	$E_{18} = 141-142$	$n_D^{20,5} = 1,4426$; $n_D^{22} = 1,4420$	—

En opérant de la même façon avec le linalol on récupère la matière première.

Pour arriver au dérivé carboxéthylé il faut d'abord préparer le dérivé sodé en faisant agir une molécule de sodium sur la solution éthérée du linalol. La solution limpide du dérivé sodé est traitée par le chlorocarbonate d'éthyle. Comme auparavant, laver à l'eau faiblement acidulée, puis à l'eau, sécher, chasser l'éther et fractionner. On obtient le dérivé carboxéthylé du linalol avec $Eb_{16} = 127-128°$, $n_D^{22} = 1,4508$ de formule :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! C = CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{-}(O{-}COOC^2H^5){-}CH = CH^2$$

Dérivés allyliques. — La même méthode de travail a été appliquée à la préparation des carbonates mixtes d'allyle. Le chlorocarbonate d'allyle a été préparé par action de l'alcool allylique ($Eb_{765} = 95-97°$) sur le phosgène refroidi dans un mélange réfrigérant. $R^1 = 132$ gr. pour 100 gr. d'alcool allylique. $Eb_{765} = 110°-111°,5$.

Carbonate de phényléthyle et d'allyle. Liquide. $Eb_{17} = 152-152°,5$. $n_D^{20} = 1,4936$. $D_{20} = 1,060$.

Carbonate de cinnamyle et d'allyle. $Eb_{16} = 176-178°$.

— *de linalyle et d'allyle.* $Eb_{18} = 139°$ $n_D^{22} = 1,4590$ $D_{22} = 0,9473$.

Carbonate de géranyle et d'allyle. $Eb_{18} = 157,5-158°$.

Dérivés méthyliques. Carbonate de rhodinyle et de méthyle. $Eb_{19} = 137-138°$. $n_D^{18} = 1,4510$.

Carbonate de cinnamyle et de méthyle. $Eb_{19} = 158-161°$. $n_D^{18} = 1,5356$.

— *de phényléthyle et de méthyle.* $n_{19} = 133-134°$. $n_D^{19} = 1,4940$.

Dérivés phényléthyliques. — Le *chlorocarbonate de phényléthyle* se prépare comme le dérivé allylique. $Eb_{18} = 120°$. $n_D^{21} = 1,5110$. $R^1 = 131$ gr. pour 100 gr. d'alcool phényléthylique.

Carbonate de di-(phényléthyle). — Par action du chlorocarbonate de phényléthyle sur l'alcool phényléthylique en solution chloroformique et en présence de pyridine. $Eb_2 = 190°$, F. 56°. Par cristallisation dans l'éther de pétrole (Eb. = 70-85°), on obtient des lamelles nacrées, F. 56° (bloc Maquenne). Inodore.

Le carbonate de di-(phényléthyle) est insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques usuels.

Carbonate de phényléthyle et de rhodinyle. $Eb_2 = 191°$. $n_D^{11} = 1,5010$.

— — *et de cyclohexyle.* $Eb_{19} = 194°$. $n_D^{18} = 1,5070$.

Le carbonate de phényléthyle et de linalyle et le carbonate de phényléthyle et de cinnamyle se laissent difficilement distiller sous 2 mm.

C'est un agréable devoir pour nous d'exprimer ici nos remerciements à M. Tchang Mintsou pour l'aide intelligente et dévouée qu'il nous a prêtée au cours de ce travail.

(Laboratoire de recherches de la Parfumerie Houbigant, Puteaux (Seine).

N° 87. — Nouvelle méthode pour la préparation des monoéthers des diacides; par E. FOURNEAU et S. SABETAY.

(17.5.1928.)

La monoéthérification des diacides se réalisait jusqu'à présent soit par éthérification partielle des diacides, soit par saponification partielle des diéthers. Dans le cas des diacides formant des anhydrides, on arrivait aux monoéthers ou à leurs sels en traitant les anhydrides par l'alcool ou par l'alcoolate de sodium. L'éthérification partielle des diacides, quoique d'une application générale, présentait certains inconvénients à cause de l'équilibre qui se formait entre les monoéthers et les diéthers, équilibre influencé défavorablement par l'eau provenant de l'éthérification.

L'étude de l'azéotropisme a apporté à ce problème une solution élégante. En appliquant la méthode de Wuyts (1). M. Contzen-Crowett (2), réussit à préparer une série de monoéthers en éliminant l'eau d'éthérification sous forme de mélanges azéotropes binaires et ternaires. En même temps que M. Contzen-Crowett nous avons abordé l'étude des monoéthers par une voie différente que nous avons appliquée d'abord à la préparation de l'acide éthoxalique (3). Elle consiste à chauffer un diacide avec son diéther, à l'abri de l'humidité et à une température qui varie avec le diacide employé et qui ne dépasse pas la température de décomposition du monoéther formé :

$$\begin{matrix} COOR \\ | \\ (CH^2)^n \\ | \\ COOR \end{matrix} + \begin{matrix} COOH \\ | \\ (CH^2)^n \\ | \\ COOH \end{matrix} \rightarrow 2\begin{matrix} COOR \\ | \\ (CH^2)^n \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

(1) *Bull. Soc. chim. belge*, 1924, p. 180.

(2) Préparation par azéotropisme de quelques monoéthers de biacides saturés acycliques; *Bull. Soc. chim. belge*, 1926, p. 165-198.

(3) *Bull. Soc. chim.* 1927 (4), t. 41, p. 537.

Sans emploi de catalyseurs, cette réaction n'est pas quantitative, au moins dans les conditions de température et de durée de chauffe où nous nous sommes placés. On trouve à la fin de l'opération à côté du monoéther, une quantité notable de diacide et de diether. Mais du fait que le diacide et le diéther sont complètement récupérables, on peut recommencer l'opération, de manière à transformer intégralement le diéther et le diacide en monoéther. Dans le cas de l'acide oxalique, il y a une perte de 10-20 0/0, due à la décomposition du monoéther à la température de réaction. Cette réaction, qui paraît générale, a été appliquée à la monoéthérification des acides oxalique, succinique, adipique, subérique et sébacique.

La marche de l'opération est très simple. On chauffe le diéther sec avec le diacide (séché préalablement à l'étuve) pendant quelques heures au bain d'huile. On laisse reposer quelque temps. Le diacide, non entré en réaction, se sépare presque quantitativement, tandis que le mélange de diéther et de monoéther est fractionné dans le vide. Là où les points d'ébullition du monoéther et du diéther sont rapprochés, on pourrait les séparer soit par l'entremise d'un sel, soit par un solvant approprié.

Cette dernière réaction jette une lumière nouvelle sur la genèse des monoéthers qui proviennent de l'éthérification partielle des diacides par l'alcool. Sans affirmer que l'éthérification des 2 carboxyles de la molécule de biacide est simultanée ou non, il est clair qu'*une partie* des monoéthers est engendrée par une réaction semblable à la nôtre. M. Contzen-Crowett constate aussi dans son travail l'influence favorable de l'élévation de la température sur le rendement en monoéthers, mais il recourt à une autre explication.

L'étude de la réaction de monoéthérilication sous l'influence de catalyseurs n'est pas encore terminée. Nous nous proposons aussi d'étudier une réaction similaire (l'action des dichlorures sur les diacides) qui nous permettra peut-être d'arriver directement aux monochlorures des diacides.

Partie expérimentale.

(Pour les détails de bibliographie et de constantes physiques, voir le mémoire de M. Contzen-Crowett (*loc. cit.*)

Ether monoéthylique de l'acide oxalique. — Chauffer à l'abri de l'humidité 600 gr. d'oxalate d'éthyle sec avec 384 gr. d'acide oxalique sec au bain d'huile, vers 130° pendant 4-6 heures. L'abondant dégagement de CO^2 est dû à la décomposition partielle du monoéther formé. Abandonner pendant la nuit. Essorer l'acide oxalique, bien presser et fractionner (éviter la surchauffe. l'acide éthoxalique étant fragile).

Rendement 330 gr. de monoéther qu'on transforme au moyen de $SOCl^2$ en chlorure d'éthoxalyle. L'oxalate d'éthyle et l'acide oxalique récupérés sont employés pour une seconde opération. La perte de substance est de 10-20 0/0, suivant la durée de chauffe et suivant la température.

La préparation du monoéther de l'acide malonique présente certaines difficultés étant donné que l'acide malonique se décom-

pose vers 140°. Les conditions experimentales ne sont pas encore fixées.

Ether monoéthylique de l'acide succinique. — Chauffer sur le bain d'huile 87 gr. de succinate d'éthyle avec 65 gr. d'acide succinique vers 180-200° pendant 6 heures. Aucune perte de poids n'est constatée, les monoéthers des acides C^4 et au-dessus étant beaucoup plus stables que l'acide éthoxalique. Abandonner la nuit, essorer l'acide séparé, bien presser et fractionner.

Rendement : 10 gr. $Eb_{17} = 146\text{-}119°$

$n_D^{21} = 1{,}4323$ (après 4 jours : $n_D^{20,5} = 1{,}4323$) $D_{21} = 1{,}148$

R. M. : trouvé, 33,01 ; calculé, 33,09. — $C^6H^{10}O^4$ (146,08)

Le monoéther est soluble dans l'eau. Il possède une saveur acide.

Ether monoéthylique de l'acide adipique. — Chauffer pendant 5 heures sur le bain d'huile 55 gr. d'adipate d'éthyle (préparé par la méthode de M. van Rysselberge (4) avec 42 gr. d'acide adipique (préparé en oxydant par l'acide azotique le cyclohexanol) vers 250°. Laisser reposer, essorer et fractionner. Le monoéther passe sous 17 mm. vers 169-170°, sous forme d'un liquide clair qui, refroidi dans la glace, se prend en masse. A l'état surfondu il accuse :

$n_D^{20} = 1{,}4384$ et $D_{20} = 1{,}081$

R. M. : trouvé, 42,30 ; calculé, 42,33. — $C^8H^{14}O^4$ (174,15)

F = 28-29° (dans un tube à essai)

Ether monoéthylique de l'acide subérique. — Chauffer sur le bain d'huile vers 280° 58 gr. de subérate d'éthyle (préparé par la méthode de Rysselberge) avec 44 gr. d'acide subérique, purifié d'après les données de Biaise et Koehler (5). En fractionnant le mélange de diéther et de monoéther, on sépare 37 gr. de monoéther :

$Eb_{16} = 186\text{-}188°{,}5$ $n_D^{23} = 1{,}4412$ $D_{23} = 1{,}037$

R. M. : trouvé, 51,50 ; calculé, 51,56. — $C^{10}H^{18}O^4$ (202,19)

Saveur acide, piquante. Mis dans la glace, le monoéther se prend en masse. F. 21-22° (tube à essai).

Ether monoéthylique de l'acide sébacique. — Chauffer dans un ballon à distiller 26 gr. de sébaçate d'éthyle (préparé par la méthode de Rysselberge) avec 21 gr. d'acide sébacique pendant 5 h. vers 280-300° (bain d'huile). Comme le monoéther est solide à la température ordinaire, on distille directement dans le ballon. Le sébaçate d'éthyle ($Eb_{16} = 181°$) passe d'abord, puis le monoéther. L'acide sébacique restant passe beaucoup plus haut.

Rendement en monoéther = 13 gr. $Eb_{15} = 202\text{-}203°$. F. 35° (bloc Maquenne).

Le monoéther, insoluble dans l'eau, se laisse titrer en solution alcoolique par la soude décinormale.

(Laboratoire de Chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur.)

(4) *Bull. Soc. chim. belge*, 1926, p. 312.
(5) *Bull. Soc. Ch.*, 1909 (4), t. 5, p. 689.

N° 88. — Sur quelques transpositions moléculaires au cours de la désamination de quelques amines aromatiques; par Jeanne LÉVY et Paul GALLAIS.

(19.5.1928.)

L'action de l'acide nitreux (1) sur les amines simples, cycliques et acycliques, ainsi que sur les composés aminés complexes, amino-acides et amino-alcools, est une des réactions les plus curieuses de la chimie organique. Elle conduit tantôt au remplacement du groupe NH^2 par l'oxhydryle OH avec formation d'une fonction alcool (2) ou phénol, tantôt à l'élimination de ce groupe NH^2 avec départ d'un atome d'hydrogène, ce qui, dans le cas des amines à fonction simple, conduit à la formation de carbures non saturées (3). Dans ce dernier cas tout semble même se passer comme s'il y avait formation intermédiaire préalable de l'alcool, puis déshydratation de celui-ci. Quoi qu'il en soit, on peut considérer que la désamination des amines par l'acide nitreux et la déshydratation des alcools par les nombreux procédés connus constituent des réactions qui, dans certains cas, sont analogues et dont l'étude, à des titres divers, reste pour le chimiste un des problèmes les plus captivants :

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2OH \xrightarrow{-\,H^2O} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C{=}CH^2$$

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2NH^2 \xrightarrow[-\,H^2O\text{-}N^2]{+\,NO^2H} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C{=}CH^2$$

L'intérêt que présente ce problème résulte, en effet, de ce que l'hydrogène qui s'élimine en même temps que l'oxhydryle ou le groupe aminé peut, suivant les capacités affinitaires en jeu, être emprunté aux divers atomes de carbone voisins ou éloignés, et parfois même, au carbone qui sert de support à cet oxyhydryle ou à ce groupe aminé. De plus, dans ce dernier cas, la réaction est souvent accompagnée de transposition moléculaire par suite de la migration d'un radical carboné.

Les premiers exemples de telles transpositions moléculaires ont été donnés par Freund (4) qui a observé, avec les trialcoyl-éthylamines $RR'R''{\equiv}C\text{-}CH^2\text{-}NH^2$, la migration d'un des radicaux, R'' par exemple avec formation des alcools $RR'{=}C(OH)\text{-}CH^2.R''$. D'antres

(1) L'acide nitreux peut être produit par l'action de l'acide acétique sur le nitrite de sodium ou comme l'ont fait les premiers auteurs par NO^2Ag sur le chlorhydrate d'amiue.

(2) LINNEMANN, *Lieb. Ann.*, 1872, t. 161, p. 43. — FREUND et HERMANN, *D. ch. G.*, 1890, t. 23, p. 195.

(3) V. MEYER, *D. ch. G.*, 1876, t. 9, p. 535 et 1877, t. 10, p. 135.

(4) FREUND et LENZE, *D. ch. G.*, 1891, t. 24, p. 2150 et 2360. — FREUND et DIDERMANN, *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 2692; 1890, t. 23, p. 189 et 2865.

xemples ont été apportés par Demianoff (5), puis par Wallach (6), a série hydrocyclique ; les amines du type : C^nH^{2n}-CH^2-CH^2-NH^2 ont transformés par l'acide nitreux en alcoels ou en carbures avec uverture du cycle et fermeture sur le carbone préalablement miné, c'est-à-dire avec extension du cycle (7).

Nous nous sommes proposés d'étudier l'action de l'acide nitreux ar quelques amines aromatiques de formule générale :

$$(Ar)^2{=}CH\text{-}CH^2NH^2 \quad \text{et} \quad (Ar)^2(R){\equiv}C\text{-}CH^2\text{-}NH^2.$$

Ces amines ont été préparées par réduction des oximes dérivées es aldéhydes correspondantes, avec des rendements d'environ 0 à 60 0/0. Les désaminations ont été effectuées au moyen d'acide itreux naissant obtenu par action de l'acide acétique sur le nitrite e soude.

Dans tous les cas, nous avons obtenu comme produit de désamiation des carbures éthyléniques. Ces carbures qui résultent tous 'un phénomène de transposition, ont été le plus souvent identifiés irectement avec des carbures préparés par une méthode synthéique rigoureuse. Dans les cas où ces carbures sont liquides et ne onnent aucun dérivé cristallisé, nous avons vérifié leur constituion par l'examen de leurs produits d'oxydation.

Contrairement à ce qui se passe en série acyclique, nous n'avons amais pu isoler les alcools correspondants. Aussi, bien que la éshydratation de quelques-uns de ces alcools dont l'étude a été aite récemment (8) conduise aux mêmes carbures éthyléniques que eux obtenus par nous, nous ne pensons pas que ces alcools soient es produits intermédiaires de la désamination. Des expériences écentes que nous exposerons plus longuement dans le mémoire uivant tendent à montrer que la désamination des amines ne omporte pas nécessairement la formation de l'alcool correspondant omme produit intermédiaire. Celle-ci résulterait d'une réaction econdaire par fixation de H^2O sur le carbure formé. Quant au mécanisme rationnel, on peut admettre, que le diazoïque instable e décompose avec élimination de N^2 et de H^2O aux dépens des léments fixés sur le même carbone et par migration nécessaire l'un des deux radicaux arylés suivant le schéma :

$$\begin{matrix}Ar\\Ar\end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}\underset{\displaystyle N{=}NOH}{\underset{|}{CH^2}} \xrightarrow[-\,N^2]{-\,H^2O} \begin{matrix}Ar\\Ar\end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}\underset{\|}{CH} \longrightarrow Ar\text{-}CH{=}CH\text{-}Ar$$

Une telle réaction pourrait également avoir lieu par décomposiion du diazoïque avec élimination de N^2 et de l'oxhydryle de la

(5) Demianoff, *Journ. Soc. chim. Russe*, 1903. t. 35, p. 26 ; 1904, t. 36, p. 166 ; 1907, t. 39, p. 1077 ; 1914, t. 46, p. 58 ; 1907, *D. ch. G.*, t. 40, p. 2589 ; 1922, t. 55, p. 2727 ; 1923, t. 56, p. 2200.

(6) Wallach, *Lieb. Ann.*, 1907, t. 353, p. 318.

(7) Kishner, *Journ. Soc. Ch. Soc.*, 1924, t. 125, p. 844.

(8) Mme Ramart et Mlle Amagat, *C. R.*, 1922, t. 182, p. 1344 ; 1927, *Ann. Chim.*, 1927, t. 8, p. 261.

fonction diazoïque avec l'hydrogène du carbone voisin, mais il y aurait alors formation du carbure éthylénique dissymétrique $(Ar^2)=C=CH^2$ sans transposition moléculaire contrairement à ce qui a été observé.

Enfin, bien qu'elle semble peu probable, puisque nous ne pouvons apporter aucune preuve, nous devons signaler une autre possibilité, c'est celle d'un échange préalable ; dans ce cas il faudrait que la transposition précédât la formation du diazoïque :

$$\begin{matrix}Ar\\Ar\end{matrix}\!\!>\!CH\text{-}CH^2 \atop {\quad | \atop {N \atop {\| \atop NOH}}} \longrightarrow \underset{\underset{\underset{NOH}{\|}}{N}}{|}{\hspace{-2em}}\; Ar\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}Ar \longrightarrow Ar\text{-}CH=CH\text{-}Ar$$

Nous inclinons donc à adopter le premier mécanisme exposé ci-dessus.

I. — *Désamination d'amines aromatiques du type* $\begin{matrix}Ar\\Ar\end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2\text{-}NH^2$

Diphényl-2.2-éthylamine $(C^6H^5)^2=CH\text{-}CH^2\text{-}NH^2$.

Cette amine (9) est obtenue par réduction de la diphénylacétaldoxime par l'amalgame de sodium, ou, avec de meilleurs rendements, au moyen de l'alcool absolu et du sodium. Traitée par l'acide nitreux, elle est désaminée et se transforme en un carbure éthylénique qui est identifié avec le stilbène :

$$(C^6H^5)^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}NH^2 + NO^2H \longrightarrow (C^6H^5)^2 = \underset{H}{C}\text{—}\underset{\|}{CH} \longrightarrow$$
$$C^6H^5\text{-}CH=CH\text{-}C^6H^5$$

Préparation. — 30 gr. de diphénylacétaldoxime obtenus par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur 35 gr. d'aldéhyde diphénylacétique (10) conduisent après réduction par 30 gr de sodium et 250 cc. d'alcool absolu à 18 gr. de diphényl-2.2-éthylamine qui distille à 180° sous 33 mm. $D^{20} = 1,028$.

Cette base fixe énergiquement le gaz carbonique de l'air en donnant un composé cristallisé. Elle fournit également un chlorhydrate, un dérivé acétylé, un dérivé benzoylé cristallisés.

Dérivés. 1°. *Chlorhydrate.* — Traitée en solution éthérée et anhydre par un courant de HCl, la diphényléthylamine conduit à un chlorhydrate qui purifié par cristallisation dans l'alcool absolu et l'éther fournit des aiguilles soyeuses solubles dans l'eau et dans l'alcool insolubles dans l'éther anhydre. F. 237-238°.

Dosage de Cl (Charpentier Volhard). — Cl 0/0, 15,1. Calculé pour $C^{14}H^{16}NCl$: C 0/0, 15,20.

(9) GALLAIS. *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 37, p. 35.
(10) SOMMELET, 1906, *Ann. Chim. Phys.*, n° 8, 1906, t. 9, p. 484.

Dosage d'azote (Dumas). — N 0/0, 6,18. Calculé pour $C^{14}H^{16}NCl$: N 0/0, 6,01.

2° *Dérivé acétylé.* — La diphényl-2.2-éthylamine, chauffée au bain-marie pendant une 1/2 h. avec la quantité calculée d'anhydride acétique dissous dans l'acide acétique en présence d'un peu d'acétate de soude sec, conduit à un dérivé qui cristallise dans l'alcool à 70° et fournit de fines aiguilles fusibles à 88°. Ce dérivé acétylé est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le chloroforme, l'acétone. Il est insoluble dans l'éther de pétrole.

3° *Dérivé benzoylé.* — Le chlorhydrate de diphényl-2.2-éthylamine est dissous dans l'eau, on ajoute alternativement et goutte à goutte les quantités calculées de lessive de soude et de chlorure de benzoyle en agitant vigoureusement le dérivé benzoylé précipité. On obtient par cristallisation dans l'alcool des aiguilles peu solubles dans l'éther et l'alcool, insolubles dans l'éther de pétrole, fusibles à 143-144°.

Dosage d'azote (Dumas). — Trouvé : N 0/0, 4,74. Calculé pour $C^{21}H^{19}NO$; N 0/0 : 4,65.

Désamination de la diphényl-2.2-éthylamine. Obtention de stilbène. — On dissout 11 gr. de chlorhydrate d'amine dans une solution de 15 cc. d'acide acétique dans 100 cc. d'eau. On ajoute peu à peu 3gr,50 de nitrite de soude dissous dans une petite quantité d'eau. On termine la réaction en chauffant une heure au bain-marie. Il se dépose des gouttelettes huileuses de coloration brune. On étend d'eau et on épuise à l'éther la solution acide. Les éthers sont lavés avec de l'eau additionnée de lessive de soude puis évaporés. Le résidu se solidifie rapidement. Par cristallisation dans l'alcool éthylique, on obtient 7 gr. d'un produit formé de paillettes qui fondent à 123-124°. Ce carbure décolore le permanganate de potasse et fixe le brome en donnant un dérivé dibromé fusible à 237°. C'est un carbure éthylénique qui a été identifié avec le stilbène $C^6H^5-CH=CH-C^6H^5$, préparé par action du chlorure de magnésium-benzyle sur l'aldéhyde benzoïque et déshydratation du carbinol ainsi formé.

II — *Désamination d'amines aromatiques du type* $\begin{matrix} Ar \\ Ar \\ R \end{matrix} \Big> C-CH^2-NH^2$

Diphényl-2.2-propylamine-1 $\begin{matrix} (C^6H^5)^2 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> C-CH^2-NH^2$.

Cette amine est obtenue par réduction du diphénylpropanaldoxime au moyen de sodium et de l'alcool absolu. Cette amine traitée par l'acide nitreux conduit à un carbure éthylénique que nous avons pu identifier avec le méthylstilbène $C^6H^5(CH^3)C=CH-C^6H^5$.

Préparation. — 20 gr. d'oxime du diphényl-2.2-propanal F. 123° réduits par le sodium et l'alcool absolu, fournissent 15 gr. de diphényl-2.2-propylamine, liquide incolore qui distille à 179-182° sous 22 mm. Densité à 18° 1,027. Cette base fixe rapidement le gaz carbonique de l'air et possède un chlorhydrate, un dérivé benzoylé, un dérivé acétylé bien cristallisé.

Dérivés. 1. *Chlorhydrate.* — Le chlorhydrate se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, assez solubles dans l'eau et l'alcool. Pour le purifier on le dissout dans un peu d'alcool absolu et on le précipite par addition d'éther anhydre. Il fond à 261-263°.

Dosage de N (Dumas). — N 0/0, 5,52. Calculé pour $C^{15}H^{18}NCl$: N 0/0, 5,65.

Dosage de Cl (Charpentier Volhard). — Cl 0/0, 14,01. Calculé pour $C^{15}H^{18}NCl$: Cl 0/0, 14,17.

2. *Dérivé benzoylé.* — Le produit solide qui résulte de l'action du chlorure de benzoyle sur l'amine est essoré et séché. Après cristallisation dans l'alcool à 70°, on obtient des aiguilles fusibles à 82-83° solubles dans l'éther et le chloroforme.

Analyse. Dosage de N (Dumas). — Trouvé : 4,19 0/0. Calculé pour $C^{22}H^{21}NO$: N 0/0, 4,44.

Dérivé acétylé. — Ce dérivé se présente sous l'aspect de petits cristaux très solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'éther de pétrole. Après cristallisations successives, on obtient des aiguilles fusibles à 106-107°.

Dosage de N (Dumas). — N 0/0, 5,69. Calculé peur $C^{17}H^{19}NO$: N 0/0, 5,53.

Désamination de la diphényl-2.2-propylamine. — On traite le chlorhydrate d'amine en solution acétique par un petit excès de nitrite de soude dissous dans l'eau. Le produit isolé par épuisement à l'éther et évaporation de ces éthers est distillé dans le vide; il bout à 195-200° sous 45 mm. Distillé à nouveau sous la pression de 760 mm. il donne deux portions : une première distille à 291-295°; la deuxième entre 295-298°. Ces deux portions sont identiques. Par refroidissement elles se solidifient. Après cristallisation dans l'alcool méthylique bouillant on obtient des paillettes fusibles à 82-83°. Ce produit fixe le brome et décolore le permanganate. Son dérivé dibromé fond à 127° (11). Ce produit a été identifié au méthylstilbène, préparé par action de l'iodure de magnésium-méthyle sur la désoxybenzoïne ou par action du chlorure de magnésiumbenzyle sur l'acétophénone.

Diphényl-2.2-butylamine-1 $\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!C\text{-}CH^2\text{-}NH^2$.

On obtient la diphényl-2.2-butylamine en réduisant par le sodium et l'alcool absolu l'oxime du diphénylbutanal. Cette base donne par action de l'acide nitreux un carbure éthylénique huileux. Pour identifier ce carbure nous l'avons oxydé par l'acide chromique en solution acétique. Les produits d'oxydation que nous avons pu isoler ont été identifiés, l'un par sa semicarbazone à l'éthyl-phénylcétone (F. 182°) l'autre par son odeur, sa combinaison bisulfitique et son produit d'oxydation à l'aldéhyde benzoïque.

Or, des deux carbures éthyléniques théoriquement possibles, le

(11) SCHWEDTER, *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 1496 et 1904, t. 37, p. 1184.

diphényl-1.2-butène-1 $C^6H^5(C^2H^5)C{=}CH{-}C^6H^5$ et le diphényl-1.1-butène-1 $(C^6H^5{-})^2{=}C{=}CH{-}C^2H^5$, seul le premier produit peut donner, par oxydation, de l'éthylphénylcétone et de l'aldéhyde benzoïque. La désamination de la diphényl-2.2-butylamine a donc conduit à l'éthylstilbène $C^6H^5(C^2H^5)C{=}CH{-}C^6H^5$. Nous pouvons donc admettre que la désamination de la diphényl-2.2-butylamine conduit à l'éthylstilbène par départ d'azote et d'eau sur le même carbone et migration consécutive du radical phényle suivant le schéma :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \rangle C{-}CH^2{-}NH^2 \xrightarrow[-\ N^2{-}H^2O]{+\ NO^2H} \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \rangle C{-}CH \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \rangle C{=}CH{-}C^6H^5$$

Préparation de la diphényl-2.2-butylamine-1. — 20 gr. de l'oxime traités par 30 gr. de sodium et 250 cc. d'alcool absolu fournissent 12 gr. d'amine qui distillent à 125° sous 24 mm. C'est un liquide incolore, fixant rapidement le gaz carbonique de l'air et ayant pour densité à 20°, 1,20. Cette base fournit des dérivés bien cristallisés.

Dérivés. 1. *Chlorhydrate.* — Après purification du chlorhydrate par un mélange d'alcool et d'éther, on obtient des aiguilles fusibles à 252°. Ce sel est très soluble dans l'eau, l'alcool, peu soluble dans l'éther aqueux, insoluble dans l'éther anhydre.

Dosage de Cl (Charpentier et Volhard). — C 0/0, 13,36. Calculé pour $C^{16}H^{20}NCl$. Cl 0/0, 13,57.

Dosage de N (Dumas). — N 0/0, 5,52. Calculé pour $C^{16}H^{20}NCl$: N 0/0, 5,35.

2. *Dérivé acétylé.* — On traite le produit résultant de l'acétylation par un mélange d'éther sulfurique et d'éther de pétrole, puis on l'essore sur plaque poreuse ; après recristallisation dans l'alcool à 70°, on obtient un produit fusible à 114°, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Dosage de N (Dumas). — N 0/0, 5,24. Calculé pour $C^{18}H^{21}NO$: N 0/0, 5,38.

3. *Dérivé benzoylé.* — Le dérivé benzoylé est très soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool à 95° bouillant. Cristallisé dans ce dernier solvant, il fond à 144-145°.

Dosage de N (Dumas). — N 0/0, 4,50. — Calculé pour $C^{23}H^{23}NO$: N 0/0, 4,28.

Désamination de la diphényl-2.2-butylamine. — Le produit qui résulte de l'action de l'acide nitreux naissant sur le chlorhydrate de diphényl-2.2-butylamine distille à 300-305° sous 760 mm. Il fixe le brome, décolore le permanganate ; il a donc les propriétés d'un carbure éthylénique. Ses constantes physiques ne permettent cependant pas d'établir d'une façon rigoureuse sa constitution. Aussi pour l'identifier plus certainement, il nous a fallu recourir à l'étude de ses produits d'oxydation.

Oxydation du carbure de désamination. — A 7 gr. de ce carbure dissous dans 30 gr. d'acide acétique, on ajoute peu à peu 3gr,50

d'acide chromique dissous dans 50 gr. du même solvant. La température s'élève peu à peu. On termine la réaction par un chauffage d'une demi-heure au bain-marie. Le contenu du ballon est versé dans l'eau ; les eaux sont épuisées à l'éther ; ces éthers alcalinisés sont traités par une solution concentrée de bisulfite de soude destinée à éliminer sous forme de combinaison cristalline la petite quantité d'aldéhyde benzoïque formée dans la réaction. Ces éthers essorés et séchés sont évaporés. Le résidu est purifié par distillation sous 760 mm. La partie qui distille à 210-216° donne une semicarbazone fusible à 182° qui a été identifiée avec la semicarbazone de la phényléthylcétone (12). Le carbure obtenu par désamination est donc l'éthylstilbène. Il donne par oxydation un mélange d'aldéhyde benzoïque et de propiophénone.

(Laboratoire de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.)

N° 89. — Sur le mécanisme comparé de la désamination de quelques amines aromatiques et de la déshydratation des alcools correspondants; par Jeanne LÉVY, Paul GALLAIS et Dinah ABRAGAM.

(19.5.1928.)

La désamination par l'acide nitreux des amines de formule générale $(Ar)^2R{\equiv}C\text{-}CH^2\text{-}NH^2$ fournit des composés à fonction éthylénique. Cette réaction qui, jusqu'ici, a été étudiée pour $Ar{=}C^6H^5$ et $R{=}H, CH^3, C^2H^5$ s'accompagne toujours de transposition moléculaire. Pour expliquer ce curieux mécanisme on admet que la formation du diazoïque instable est suivie d'élimination d'azote et d'eau sur le même carbone avec migration consécutive et nécessaire du radical aromatique, suivant le schéma (I) :

$$\text{(I)}\quad (C^6H^5)^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}N{=}NOH \rightarrow (C^6H^5)^2{=}CH\text{-}CH \rightarrow C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}C^6H^5$$

Nous avons été amenés, en vue de généraliser cette réaction, à étudier l'action de l'acide nitreux sur une nouvelle série d'amines, les diaryl-1.1-propylamines-2 de formule générale $Ar(Ar')CH.CH(NH^2)CH^3$.

Nous avons préparé ces amines par réduction des oximes dérivant des cétones correspondantes au moyen de l'alcool absolu et du sodium avec des rendements d'environ 40 à 50 0/0. Nous avons effectué la désamination de l'amine au moyen de l'acide nitreux naissant obtenu par action de l'acide acétique sur le nitrite de

(12) Blaise, *C. R.*, 1901, t. 133, p. 1218. — Wolff, *Ann. Lieb.*, 1912, t. 325, p. 147.

sonde. Les produits à fonctions éthyléniques isolés après désamination ont été identifiés avec soin, soit par comparaison directe de leurs points d'ébullition et de fusion avec ceux des produits de synthèse, soit par l'examen et l'étude de la constitution des produits de coupure que fournit leur oxydation, soit enfin par isomérisation des oxydes d'éthylène correspondants.

Nous avons obtenu des résultats très différents, suivant la nature des radicaux Ar et Ar′, notamment suivant qu'il s'agisse de deux radicaux différents comme anisyle et phényle, ou de deux radicaux phényle.

1° Lorsque Ar est un radical phényle et Ar′ un radical anisyle c'est-à-dire dans le cas de l'anisyl-1-phényl-1-propylamine-2, il y a formation d'anisyl-1-phényl-2-propylène-1, par migration du radical phényle c'est-à-dire avec transposition moléculaire.

Cette réaction est absolument assimilable à celle observée dans les cas décrits dans le mémoire précédent et c'est au même mécanisme que nous avons recours pour expliquer cette réaction transpositrice. Il y a formation d'un diazoïque instable puis décomposition de ce dérivé, élimination de $N^2 + H^2O$ sur le même atome de carbone et migration consécutive d'un radical aromatique. Dans ce cas nous constatons que le radical migrateur est le radical phényle :

(II) $\frac{C^6H^5}{CH^3OC^6H^4}>CH-CH<\frac{N=NOH}{CH^3} \rightarrow \frac{C^6H^5}{CH^3OC^6H^4}>CH-\overset{||}{C}-CH^3 \rightarrow$

$CH^3OC^6H^4CH=C<\frac{C^6H^5}{CH^3}$

2° Lorsque Ar et Ar′ sont tous les deux des radicaux phényle il y a formation de diphényl-1.1-propène-2, sans modification du squelette carboné. Pour expliquer le mécanisme de cette réaction il faut admettre que la décomposition du diazoïque instable s'effectue différemment; l'hydrogène qui s'élimine en même temps que l'oxhydryle est sans doute emprunté au groupement CH^3, suivant le schéma (III).

(III) $\frac{C^6H^5}{C^6H^5}>CH-CH<\frac{N-N \mid OH}{CH^2 \mid H} \rightarrow \frac{C^6H^5}{C^6H^5}>CH-CH=CH^2$

Dans l'espoir d'élucider le mécanisme de ces deux réactions si différentes nous avons préparé les deux alcools de même structure Ar(Ar′).CH.CHOH.CH^3 et nous avons étudié leur déshydratation.

Ces alcools ont été préparés par action de l'iodure de magnésium méthyle sur les diarylacétaldéhydes correspondants. Ces alcools ont été déshydratés par distillation en présence de ponce sulfurique. Nous avons vérifié la constitution des produits de déshy-

dratation soit par identification directe avec les produits de synthèse soit par l'examen de leurs produits d'oxydation.

Ici également nous avons obtenu des résultats différents suivant la nature des radicaux aromatiques utilisés. C'est ainsi que dans le cas de l'anisyl-1-phényl-1-propanol-2, le produit obtenu dans la déshydratation est l'anisyl-2-phényl-1-propène-1 ; il y a eu, vraisemblablement, départ de H^2O sur le carbone porteur de l'oxhydryle secondaire et migration du radical anisyle :

$$\text{(IV)}\quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3OC^6H^4 \end{matrix}\!\!>CH-C\boxed{HOH}-CH^3 \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3OC^6H^4 \end{matrix}\!\!>CH-\underset{\|}{C}-CH^3$$

$$\rightarrow C^6H^5CH=C\begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^4OCH^3 \end{matrix}$$

Comme la désamination de l'amine correspondante, cette déshydratation s'effectue avec transposition moléculaire; mais tandis que dans le cas de l'amine il y a migration phénylique, dans le cas de l'alcool il y a migration de l'anisyle, si bien que les produits éthyléniques ainsi obtenus sont isomères mais non identiques :

$$CH^3OC^6H^4-CH=C\begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix} \qquad C^6H^5-CH=C\begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^4OCH^3 \end{matrix}$$

Anisyl-1-phényl-2-propène-1. (Obtenu par désamination de l'amine.)

Anisyl-2-phényl-1-propène-1. (Obtenu par déshydratation de l'alcool.)

La désamination de l'amine et la déshydratation de l'alcool conduisent donc avec transposition à deux produits différents.

Lorsqu'on déshydrate le diphényl-1.1-propanol-2, la réaction s'effectue dans deux sens différents; on isole en effet à côté du diphényl-1.1-propène-2, non transposé, un carbure de transposition : le méthylstilbène. Le premier de ces carbures provient d'une élimination de l'oxhydryle secondaire avec un hydrogène emprunté au radical CH^3, tandis que le méthylstilbène est obtenu par départ d'eau sur le carbone porteur de la fonction alcool secondaire et migration successive et nécessaire du radical phényle (schéma V).

$$\text{(V)}\quad (C^6H^5)^2-CH-CHOH-CH^3 \begin{cases} (C^6H^5)^2=CH-CH-CH^2 \rightarrow (C^6H^5)^2=CH-CH=CH^2 \\ (C^6H^5)^2\;CH-C-CH^3 \rightarrow C^6H^5-CH=C\begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix} \end{cases}$$

Ici encore la réaction de déshydratation du diphénylpropanol

diffère de la réaction de désamination de la diphénylpropylamine correspondante, puisque celle-ci fournit un carbure unique, le diphényl-propène, tandis que la déshydratation de l'alcool fournit un mélange de deux carbures dont l'un n'est pas identique au précédent.

Puisque l'amine et l'alcool donnent des résultats différents, il s'ensuit que les deux alcools envisagés l'anisyl-1-phényl-1-propanol-2, et le diphényl-1-propanol-2, ne peuvent être considérés comme les produits intermédiaires de la désamination de l'anisyl-1-phényl-1-propylamine-2 et de la diphényl-1.1-propylamine-2 et que d'une façon générale, l'action de l'acide nitreux sur les amines ne comporte pas nécessairement la formation initiale d'alcools correspondants.

Nous avons déjà été amenés à formuler cette conclusion pour expliquer le mécanisme de la désamination d'aminoalcools de formule générale $C^6H^5CHOH.CH(NH^2)R$ (1). En effet de tels corps fournissent par désamination des acylophénones $C^6H^5CO.CH^2.R$ tandis que les glycols correspondants conduisent par déshydratation aux benzylacétones $C^6H^5.CH^2.CO.R$ correspondantes.

Nous ajouterons d'ailleurs, s'il était besoin d'une preuve complémentaire, qu'il n'a jamais été possible, dans les réactions de désamination étudiées en série aromatique, d'isoler aucun des alcools correspondants aux amines bien que certains de ces alcools préparés synthétiquement se soient montrés relativement stables vis-à-vis de la chaleur ou des agents acides.

C'est seulement en série acyclique (2) et hydrocycliques (3) que certains auteurs ont isolé simultanément l'alcool et les carbures éthyléniques correspondants. On peut alors se demander si la présence d'alcool dans les produits finaux n'est pas due plutôt à une réaction secondaire, hydratation des carbures éthyléniques aliphatiques sous l'influence des acides. La désamination conduirait primitivement à des produits éthyléniques qui dans certains cas, par action de l'acide nitreux aqueux, se transformeraient partiellement en alcools.

Les faits que nous avons observés établissent donc, que dans la désamination de certaines amines, il y a formation de produits éthyléniques sans formation intermédiaire d'alcools.

L'étude comparée que nous avons faite de la désamination des amines $ArAr'CH.CH(NH^2)CH^3$ et de la déshydratation des alcools correspondants $ArAr'CH.CHOH.CH^3$ nous a permis une autre constatation curieuse : la désamination de l'anisyl-1-phényl-1-propylamine-2 ne conduit pas aux mêmes produits à fonction éthylénique que la déshydratation de l'alcool correspondant, alors que pour la diphényl-1.1-propylamine-2 et le diphényl-1-1-propanol-2, la désamination de l'amine et la déshydratation de l'alcool fournissent

(1) TIFFENEAU et Jeanne LÉVY, *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 969.
(2) FREUND, *D. ch. G.*, t. **24**, p. 2150. Cas de la diméthyl-2.2-propylamine-1 qui conduit le méthyl-1 au diméthyl-1.1-propanol-1.
(3) DEMIANOFF, *J. Soc. chim. Russe*, 1903, t. **35**, p. 26 ; 1904, t. **36**, p. 1661.

en partie le même produit. Il faut donc admettre, soit que les deux réactions ne passent pas par la même forme intermédiaire, soit que cette forme intermédiaire ne se transforme pas suivant une même modalité. Comme il est difficile d'imaginer une autre forme intermédiaire on est forcé d'admettre qu'une même forme intermédiaire peut, suivant les conditions réactionnelles qui lui ont donné naissance, se transformer avec migration de l'un on de l'autre des radicaux en jeu. On démontrerait ainsi que les aptitudes migratrices des radicaux ne sont pas toujours fonction de leurs propriétés intrinsèques, mais des propriétés qu'ils acquièrent au cours des réactions.

Quoi qu'il en soit, il résulte, des faits que nous avons observés, les conclusions suivantes :

1° La désamiuation des amines aromatiques conduit à des dérivés éthyléuiques avec ou sans transposition moléculaire ;

2° Les alcools ne sont pas nécessairement les produits intermédiaires dans les réactions de désamination des amines.

Etude de la désamination de la diphényl-.1 1-propylamine-2.

$$(C^6H^5)^2{=}CH{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}{-}NH^2$$

Cette amine est obtenue en réduisant par le sodium et l'alcool absolu l'oxime de la diphényl-1.1-acétone (4). Cette base peut être facilement distillée sous pression réduite. Elle cristallise par refroidissement et a pu être purifiée par cristallisations successives dans l'éther de pétrole. Elle fournit un chlorhydrate, des dérivés benzoylé et acétylé, dont les constantes physiques ont été déterminées. Traitée par l'acide nitreux, elle donne naissance à un carbure éthylénique huileux qui distille vers 293° et fournit par oxydation chromique de la benzophénone, ce qui permet de l'identifier avec le diphényl-i.1-propène-2 $(C^6H^5)^2{-}CH{-}CH{=}CH^2$.

En effet, la théorie laisse prévoir trois carbures éthyléniques : le méthylstilbène $C^6H^5(CH^3)C{=}CH{-}C^6H^5$ fusible à 82-83°, dont l'oxydation chromique fournit de l'aldéhyde benzoïque et de l'acétophénone, le diphényl-i.1-propène-1 (5) $(C^6H^5)^2{=}C{=}CH{-}CH^3$, F. 53°, et le diphényl-i.1-propène-2 (6) $(C^6H^5)^2{=}CH{-}CH{=}CH^2$.

Ces deux derniers carbures donnent, par oxydation chromique, de la benzophénone, mais, seul le diphényl-1.1-propène-2 est liquide et distille à 292-295°. On peut donc identifier avec lui le carbure de désamination qui présente les mêmes caractères physiques.

La désamination de la diphényl-1.1-propylamine-2 a donc lieu sans modification du squelette carboné de la molécule suivant le schéma III.

(4) TIFFENEAU et DORLENCOURT, *C. R.*, 1906, t. 143, p. 127; STÖRMER *D. ch. G.*, 1906. t. 39, p. 2302.
(5) MASSON, *C. R.*, 1902, t. 135, p. 534.
(6) SABATIER et MURAT, *C. R.*, 1912, t. 155, p. 385.

Préparation de la diphényl-1.1-propylamine. — L'oxime de la diphényl-1.1-acétone F. 164-165° est réduite par le sodium et l'alcool absolu. L'amine obtenue est distillée dans le vide à 176-179° sous 21-23 mm. Elle se solidifie par refroidissement; cristallisée dans l'éther de pétrole, elle fournit des aiguilles blanches, fusibles à 62-63°, avec un rendement de 60 0/0. Elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène.

Dérivés. — 1. Chlorhydrate. Ce sel est constitué par des aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau et l'alcool, fusibles à 280-282°.

Dosage de Cl (Charpentier-Volhard). — Cl 0/0, 13,98. — Calculé pour $C^{15}H^{18}NCl$: Cl 0/0, 14,17.

Dosage de N (Dumas). — N 0/0, 5,41. — Calculé pour $C^{15}H^{18}NCl$: N 0/0, 5,65.

2. Dérivé acétylé. — Ce dérivé est très soluble dans l'alcool et l'éther. Après cristallisation dans l'éther à 70°, on obtient un produit fusible à 107-108° :

Dosage de N (Dumas). — N 0/0, 5,30. — Calculé pour $C^{17}H^{19}NCl$: N 0/0, 5,53.

3. Dérivé benzoylé. — Le dérivé benzoylé correspondant est insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'éther. Par cristallisation dans l'alcool à 95°, on obtient des aiguilles qui fondent à 203-204°.

Dosage de N (Dumas). — N 0/0, 4,30. — Calculé pour $C^{22}H^{21}NO$: N 0/0, 4,44.

Désamination de la diphényl-1.1-propylamine-2. Obtention du diphényl-1.1-propène-2. — Le chlorhydrate fusible à 280-282° est soumis à l'action de l'acide nitreux. On obtient ainsi un liquide huileux fixant le brome et qui bout à 293°, $n_{20} = 1,596$ dont la formule brute est $C^{15}H^{14}$.

Analyse. — Subst., 0gr,121; CO^2, 0gr,420; H^2O, 0gr,8145; C 0/0, 92,2; H 0/0, 7,45. — Calculé pour $C^{15}H^{14}$: C 0/0, 92,7; H 0/0, 7,7.

Oxydation. — A 4 gr. de ce carbure dissous dans 10 cc. d'acide acétique on ajoute 30 cc. d'une solution à 10 0/0 d'acide chromique dans l'acide acétique. On termine la réaction en chauffant 2 heures au bain-marie. La solution acide est jetée dans l'eau et épuisée à l'éther. Les éthers sont agités avec une solution de CO^3Na^2, puis séchés et distillés. Le résidu après distillation à la pression normale, est traité par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de soude. Après 24 heures de repos, de fines aiguilles cristallisent, fusibles à 167-168°, qui ont été identifiées à la semicarbazone de la benzophénone.

Etude de la déshydratation du diphényl-1.1-propanol-2 $(C^6H^5)^2=CH-CHOH-CH^3$. — Cet alcool a été préparé par action de l'iodure de magnésium-méthyle sur l'aldéhyde diphénylacétique. Il fournit par déshydratation deux carbures éthyléniques, l'un liquide, l'autre solide.

1° Le produit liquide est identique au diphényl-1.1-propylène-2 obtenu par désamination de la diphényl-1.1-propylamine. Ce carbure bout à 295-296°, $n_{20} = 1,596$. Il fixe quantitativement le brome. Il n'est pas transformé par chauffage avec de la potasse alcoolique. Il fournit par oxydation chromique de la benzophénone. Traité par l'acide perbenzoïque il conduit à un oxyde d'éthylène liquide nettement différent de l'oxyde de diphényl-1.1-propène-2 (7). Cet oxyde s'isomérise au moyen dn chlorure de zinc anhydre en un produit de formule brute $C^{15}H^{14}O$ qui fournit une semioarbazone F. 158°, et un oxime F. 156°.

2° Le carbure éthylénique solide fusible à 82-83° a été identifié au méthylstilbène.

On peut admettre que la déshydration du diphényl-1.1-propanol a lieu suivant deux processus. Le premier consiste en l'élimination de l'oxhydryle secondaire avec l'hydrogène du groupe CH^3. Le deuxième a lieu par élimination d'eau sur le carbone porteur de la fonction alcool et migration successive et nécessaire du radical phényle suivant le schéma V.

Préparation du diphényl-1.1-propanol-2. — A l'iodure de magnésium méthyle préparé avec 7gr,2 de magnésium et 45 gr. d'iodure de méthyle on ajoute lentement 30 gr. d'aldéhyde diphénylacétique dissous dans leur volume d'éther. On décompose après refroidissement le complexe ainsi formé par la glace et l'acide sulfurique au 1/5 et on épuise les produits organiques à l'éther. Après avoir séché les éthers sur du sulfate de soude sec on les distille. Le résidu distille sans décomposition à 305-307°, cristallise par refroidissement dans l'éther de pétrole et fournit des cristaux fusibles à 62°.

Dérivé acétylé. — Traité par le chlorure d'acétyle, le diphényl-1.1-propanol conduit à un dérivé cristallisé fusible à 77-78°, qui, par saponification au moyen de potasse alcoolique, régénère l'alcool initial.

Déshydratation du diphényl-1.1-propanol-2. — Traité par la ponce sulfurique le diphényl-1.1-propanol se déshydrate et fournit un produit qui se prend partiellement en masse. On lave le tout dans l'éther de pétrole et on essore. Un produit solide est isolé et cristallisé dans l'alcool il fournit des paillettes fusibles à 82-83°. L'analyse et la cryoscopie de ce produit lui assignent la formule brute $C^{15}H^{14}$. Il fixe le brome, donne nn dibromure fusible à 127° et a été identifié au méthylstilbène préparé par action de l'iodure de magnésium méthyle sur la désoxybenzoïne.

Cryoscopie du méthylstibène. — Subst., 0gr,4021. Benzène, 24gr,26; $\Delta T = 0,42$. P. M. 189. — Calculé $C^{15}H^{14}$: 194.

Diphényl-1.1-propène-2. — Ce carbure distille à 295-296°, $n_{20} =$ 1,596; il fixe quantitativement le brome et fournit un dérivé dibromé huileux. Son oxydation chimique effectuée dans les conditions indiquées ci-dessus, fournit de la benzophénone.

(7) LAGRAVE, *Ann. Chim.*, 1927, (10), t. 8, p. 363.

Oxyde d'éthylène du diphényl-1.1-propène-2. — 10 gr. de carbure sont traités par une solution chloroformique de peroxyde de benzoyle contenant 1 gr. d'oxygène actif. L'oxygène est fixé après un contact de 48 heures. Après isolement on obtient un produit qui distille à 182-185° sous 16 mm. et à 300° à la pression ordinaire, $n_{20} = 1,5745$.

Isomérisation de l'oxyde du diphényl-1.1-propène. — L'oxyde d'éthylène peut être isomérisé par chauffage avec une trace de chlorure de zinc anhydre. Distillé à nouveau à 306-308°, $n_{20} = 1,5925$. Traité par le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de soude il conduit à une semicarbazone fusible à 158° (pt de fusion instantané pris au bain de mercure). Il fournit avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acétate de soude une oxime fusible à 156°. (Pt de fusion instantané pris au bain de mercure.)

Dosage de N (Microkjehldal) de l'oxime. — Substance 0gr,0104. Dosage sur 0,00104, N 0/0, 6,1. — Calculé pour $C^{15}H^{15}ON$: N 0/0, 6,2.

III. *Etude de la désamination de l'anisyl-1-phényl-1-propylamine-2.*

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown & & \diagup NH^2 \\ & CH\text{-}CH & \\ CH^3O\text{-}C^6H^4 \diagup & & \diagdown CH^3 \end{matrix}$$

Cette amine a été préparée en réduisant par le sodium et l'alcool absolu l'oxime de l'anisyi-l-phényl-l-propanone-2, cétone obtenue dans l'isomérisation de l'oxyde de l'anisyl-l-phényl-1-propylène. Ce produit éthylénique est fourni lui-même par la déshydratation de l'anisyl-l-phényl-1-propanol résultant de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur la paraméthoxybenzophénone. Traité par l'acide perbenzolque l'anisyl-l-phényl-1-propylène-1 conduit à l'oxyde d'éthylène correspondant qui s'isomérise facilement en un produit oxygéné combinable au chlorhydrate de semicarbazide et au chlorhydrate d'hydroxylamne.

Or l'isomérisation d'un tel oxyde a lieu par rupture de la liaison entre l'oxygène et le carbone bisubstitué suivant le schéma :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \diagdown & & \\ & C\text{——}CH\text{-}CH^3 & \\ CH^3OC^6H^4 \diagup & \diagdown \; \diagup & \\ & O & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \diagdown & & \\ & C\text{——}CH\text{-}CH^3 & \\ CH^3OC^6H^4 \diagup & | \qquad | & \\ & \quad\;\; O & \\ & \quad\;\; | & \end{matrix}$$

Ce schéma permet de prévoir deux produits possibles. La migration de l'atome d'hydrogène conduirait à un produit aldéhydique $(C^6H^5)(CH^3OC^6H^4)(CH^3) \equiv C\text{-}CHO$ tandis que celle du radical méthyle fournirait la phéuylanisylacétonc $C^6H^5(CH^3OC^6H^4)CH\text{-}COCH^3$. Afin de déterminer d'une façon certaine la constitution du produit d'isomérisation, nous l'avons traité par la potasse alcoolique.

Examinons préalablement comment peut se faire le dédoublement de l'un et l'autre produit. Tandis que le produit aldéhydique fournit

de l'anisylphényléthane (schéma VI) l'anisylphénylpropanone se dédouble en anisylphénylméthane qui oxydé conduit à l'anisylphénylacétone (schéma VII).

$$\text{(VI)}\quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3OC^6H^4 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C\text{-}CHO + KOH = H\text{-}COOK + \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3OC^6H^4 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> CH$$

$$\text{(VII)} \left\{ \begin{array}{l} \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3OC^6H^4 \end{matrix} \!\!> CH\text{-}CO\text{-}CH^3 + KOH = \\ \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3OC^6H^4 \end{matrix} \!\!> CH^2 + CH^3COOK \\ \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3OC^6H^4 \end{matrix} \!\!> CH^2 + O \rightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^4OCH^3 \end{array} \right.$$

Or l'expérience nous a montré que le produit d'isomérisation se dédouble par traitement par KOH alcoolique au 1/3, en donnant un produit neutre dont les constantes physiques sont différentes de celles de l'anisyl-1-phényl-1-éthane. De plus, ce produit de dédoublement traité par l'anhydride chromique, se transforme intégralement en anisylphénylcétone fusible à 62° (8).

En outre, le produit d'isomérisation de l'oxyde ne se transforme pas sous l'action de l'acide sulfurique concentré, ce qui prouve sa structure cétonique, car toutes les aldéhydes trisubstituées étudiées jusqu'ici (9) s'isomérisent en une forme cétonique sous l'action de l'acide sulfurique concentré. L'ensemble de ces faits nous conduit donc à admettre que l'oxyde d'anisyl-1-phényl-1-propylène s'isomérise en anisyl-1-phényl-1-propanone-2 suivant le schéma :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3OC^6H^4 \end{matrix} \!\!> \underset{\diagdown O \diagup}{C\text{——}CH}\text{-}CH^3 \rightarrow \begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3OC^6H^4 \end{matrix} \!\!> \overset{\leftarrow}{C}\text{——}\overset{H}{\underset{O}{C}}\text{-}CH^3$$

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3OC^6H^4 \end{matrix} \!\!> CH\text{-}CO\text{-}CH^3$$

L'anisylphényl-propanone est transformée en oxime puis en amine correspondante par réduction par le sodium et l'alcool absolu.

(8) Gattermann, Ehrhard, *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 1204. — Stockmayer *D. ch. G.*, 1904, t. **37**, p. 225.

(9) Daniloff, *J. de chim. russe*, 1919, t. **49**, p. 282 ; t. **91**, p. 97. — Tiffeneau et Orékhoff, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 67. — Tiffeneau et Jeanne Lévy, *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 1112.

Traitée par l'acide nitreux naissant, l'anisyl-1-phényl-1-propylamine fournit un composé à fonction éthylénique fusible à 86–87° fixant quantitativement le brome. Or, la désamination de l'anisyl-1-propylamine-2 peut, à priori, conduire à l'un des quatre produits suivants : le phényl-1-anisyl-1-propène-1 $C^6H^5(CH^3OC^6H^4)C=CH-CH^3$, le phényl-2-anisyl-1-propène-1 $C^6H^5.CH=C(CH^3)C^6H^4OCH^3$, le phényl-2-anisyl-2-propène-1 $C^6H^5(CH^3)C=CH-C^6H^4OCH^3$, le phényl-1-anisyl-1-propène-2 $CH^3OC^6H^4(C^6H^5)CH-CH=CH^2$.

Nous avons préparé trois de ces produits qui fondent respectivement à 53°, 104° et 87° nous avons identifié par comparaison directe le carbure de désamination avec le phényl-1-anisyl-2-propène-1 $C^6H^5(CH^3)C=CH-C^6H^4-OCH^3$.

Nous pouvons donc supposer que la désamination de l'anisylphényl-propylamine a lieu par formation d'un dérivé diazoïque instable qui, par élimination de N^2 et H^2O sur le même carbure et migration nécessaire du radical phényle fournit l'anisyl-1-phényl-2-propylène-1 suivant le schéma II.

Préparation de l'anisyl-1-phényl-1-propanol-1 $CH^3OC^6H^4(C^6H^5)COH=C^2H^5$. — On fait tomber par petites fractions d'un gramme, 40 gr. d'anisylphénylcétone (1 molécule), préparée par condensation du chlorure de benzoyle et de l'anisol au moyen du chlorure d'aluminium, dans une solution éthérée de bromure de magnésium éthyle, préalablement obtenue à partir de 32 gr. de bromure d'éthyle et 3 grammes de magnésium (2 molécules). La réaction est très vive. On la termine par chauffage d'une heure au bain-marie. On décompose le complexe ainsi obtenu au moyen de glace et d'acide sulfuriqne dilué. On épuise à l'éther ; la solution éthérée est séchée sur du sulfate de soude. Les éthers sont évaporés. Le résidu distille à 20° sous 13-14 mm. L'indice de réfraction est à 20° 1,583. Ce produit visqueux reste huileux et ne cristallise pas par refroidissement.

Préparation de l'anisyl-1-phényl-1-propène-1. — L'anisylphénylpropène est obtenu par simple distillation de l'anisylphénylpropanol. Il distille à 183° sous 16 mm. et se solidifie par refroidissement ; dissous dans cinq fois son poids d'alcool méthylique, il cristallise sous forme d'aiguilles incolores fusibles à 53°.

Ce carbure dissous dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone fixe quantitativement le brome.

Analyse. — Poids de la substance, 0gr,2214 ; CO^2, 0,6968 ; H^2O, 0,1412 ; C 0/0, 86,02 ; H 0/0, 6,99. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O$: C 0/0, 85,71 ; H 0/0, 7,14.

Préparation de l'oxyde d'anisyl-1-phényl-1-propylène-1. — On dissout 30 gr. de carbure dans 200 cc. de chloroforme refroidi dans l'eau glacée. On ajoute peu à peu la quantité de solution chloroformique d'acide perbenzoïque correspondant à 2gr,32 d'oxygène actif (la quantité théoriquement nécessaire est de 2gr,26). On abandonne cette solution 12 heures, puis on titre à nouveau. Le dosage indique que l'oxygène actif ajouté en excès ne réagit plus. On lave la solution chloroformique à l'acide dilué jusqu'à réaction faiblement alcaline. On sèche le chloroforme sur du sulfate de soude

anhydre, puis on distille le solvant. Le résidu est un produit huileux qui ne se combine pas au chlorhydrate de semicarbazide. L'oxyde d'éthylène n'a pu être isolé à l'état pur car déjà par distillation sous pression réduite, il s'isomérise partiellement.

Isomérisation de l'oxyde d'anisyl-1-phényl-1-propène. — 1° Chauffé à reflux avec un excès d'acide sulfurique à 50 0/0 pendant quelques heures, cet oxyde se transforme en un produit qui distille à 220-225° sous 25 mm. (rendement 80 0/0). Ce distillat est constitué par un liquide incolore ne réduisant pas la liqueur de Fehling, ni le nitrate d'argent ammoniacal; il se combine au chlorhydrate d'hydroxylamine et au chlorhydrate de semicarbazide en donnant des produits bien cristallisés, fusibles respectivement à 189° et à 178° ;

2° L'oxyde d'anisyl-1-phényl-1-propylène distille à 320-330° en se transformant en un produit combinable à la semicarbazide F. 178-189° et au chlorhydrate d'hydroxylamine (oxime F. 189-190°).

Dosage d'azote de l'oxime (Dumas). — N 0/0, 5,66. — Calculé pour $C^{16}H^{17}NO^{2}$: N 0/0, 5,49.

Dosage d'azote de la semicarbazone (Dumas). — N 0/0, 14,87. — Calculé pour $C^{17}H^{19}N^{3}O^{2}$: N 0/0, 14,1.

Préparation de l'anisyl-1-phényl-1-propanone-2. — On traite la semicarbazone fusible à 178-179° par une solution d'acide sulfurique à 50 0/0 à l'ébullition ; le produit isolé distille sous 25 mm. à 225° ; sa densité à 20° est 1,159.

Dédoublement de l'anisylphénylpropanone par la potasse alcoolique. — 5 gr. de produit cétonique sont chauffés 6 heures au bain-marie avec une solution de 5 gr. de KOH dans une solution d'alcool à 95°. On verse ensuite ce mélange dans 150 cc. d'eau, puis on épuise à l'éther. La solution éthérée séchée sur du sulfate de soude donne par élimination du solvant un résidu qui distille à 180-182° sous 29 mm.

Oxydation du produit de dédoublement de l'anisyl-1-phényl-1-propanone-2. — 4 gr. du précédent produit sont chauffés avec 20 cc. d'acide chromique en solution au 1/10 dans l'acide acétique. On isole un produit bien cristallisé fusible à 61-62° qui a été identifié par comparaison directe avec l'anisylphénylcétone.

Action de $SO^{4}H^{2}$ concentré sur l'anisyl-1 phényl-1-propanone-2. — 6 gr. d'anisyl-1-phényl-1-propanone-2 sont ajoutés lentement par petites fractions dans 75 cc. d'acide sulfurique préalablement refroidi à 0°. L'acide se colore en brun orangé. Après avoir laissé en contact pendant 20 minutes on jette dans l'eau glacée et on épuise à l'éther ; les éthers évaporés laissent un résidu qui distille à 223-225° sous 25 mm. et donne un oxime fusible à 189-190°, une semicarbazone fusible à 178-179°. Le produit cétonique ne se transforme donc pas sous l'action de $SO^{4}H^{2}$ concentré.

Préparation de l'anisyl-1-phényl-1-éthane $CH^{3}OC^{6}H^{4}(C^{6}H^{5})CH-CH^{3}$. — Ce carbure est obtenu en réduisant l'anisylphényléthylène

F. 75-76° préparé lui-même par action de l'iodure de magnésium-méthyle sur la *p*-méthoxybenzophénone (10).

10 gr. d'anisylphényléthylène sont dissous dans 200 cc. d'alcool absolu On ajoute à la solution alcoolique 17 gr. de sodium. La réduction est très rapide et très violente. Après s'être assuré que tout le sodium a réagi (il est parfois nécessaire de chauffer au bain d'huile) on ajoute la quantité d'eau suffisante pour dissoudre l'éthylate de soude formé. L'alcool est alors récupéré, le résidu, isolé après épuisement à l'éther, distille à 180-182° sous 19 mm. D = 1,060; n_{20} = 1,5735.

Préparation de l'anisyl-1-phényl-1-propylamine-2.

$(C^6H^5)(CH^3OC^6H^4)CH\text{-}CH(NH^2)CH^3$. — On dissout 10 gr. d'oxime de l'anisyl-phénylpropanone dans 150 cc. d'alcool absolu. On ajoute à la solution alcoolique 14 gr. de sodium. Après isolement on obtient un résidu qui est constitué par l'amine. Celle-ci distille à 207-208° sous 19 mm. et se solidifie par refroidissement. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient des aiguilles fusibles à 63-64° dont le chlorhydrate purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool-éther se présente sous la forme de très fines aiguilles fusibles à 215-216° et dont le dérivé benzoylé est fusible à 181-182°.

Dosage de Cl dans le chlorhydrate de l'anisyl-1-phényl-1-propylamine-2 (Charpentier et Volhard). — Cl 0/0, 12,34. — Calculé pour $C^{16}H^{20}NOCl$: Cl 0/0, 12,71.

Dosage de N dans le chlorhydrate de l'anisyl-1-phényl-1-propylamine-2 (Dumas). — N 0/0, 5,29. — Calculé pour $C^{16}H^{20}NOCl$: N 0/0, 5,04.

Dosage de N dans le dérivé benzoylé de l'anisyl-1-phényl-1-propylamine-2 (Dumas). — N 0/0, 4,30. — Calculé pour $C^{23}H^{23}NO^2$, N 0/0, 4,05.

Désamination de la base précédente. — On traite 5 gr. d'anisyl-1-phényl-1-propylamine dissous dans l'acide acétique par un léger excès de nitrite de soude dissous dans l'eau. Le produit isolé est distillé à la pression normale à 310-315°. Il ne tarde pas à se solidifier par refroidissement. Il fixe le brome. Par cristallisation dans l'alcool méthylique, on obtient des aiguilles fines et brillantes dont le point de fusion est de 86-87°. Ce produit a été identifié au phényl-2-anisyl-1-propène-1 dont la préparation est décrite ci-dessous ainsi que celles des carbures isomères théoriquement possibles.

Phényl-1-anisyl-1-propène-1 $\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3O.C^6H^4 \end{matrix}\!\!>C{=}CH\text{-}CH^3$. Ce dérivé a été décrit ci-dessus, il fond à 53-54°.

(10) Stoermer et Simon, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 4163. — Orékhoff et Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. 37, p. 431.

Préparation de l'anisyl-2-phényl-1-propène-1.

C^6H^5-CH=C($C^6H^4OCH^3$)(CH^3). — Ce produit est obtenu soit directement par action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'anisylbenzylcétone soit par déshydratation de l'anisyl-2-phényl-1-propanol-1.

Action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'anisylbenzylcétone — On ajoute l'anisylbenzylcétone pulvérisée (1 molécule) à un excès d'iodure de magnésium-méthyle (3/2 molécule), la réaction est terminée par un chauffage au bain-marie. Le complexe est décomposé par de la glace et de l'acide dilué. La solution éthérée distillée donne un produit jaunâtre qui se solidifie rapidement ; il se présente sous la forme de paillettes dont le point de fusion est de 103-104°. Il est peu soluble dans l'alcool éthylique et l'alcool méthylique, soluble dans le chloroforme ; il fixe quantitativement le brome et décolore le permanganate.

Anisyl-2-phényl-1-propanol-1 $CH^3OC^6H^4(CH^3)CH\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5$. — Cet alcool est obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur l'aldéhyde méthoxyhydratropique. Il distille à 210-215° sous 18 mm. Distillé en présence de ponce sulfurique, il se transforme en anisyl-2-phényl-1-propène F. 103-104°.

Analyse de l'anisyl-2-phényl-1-propène. — Poids de la substance $0^{gr},2022$; CO^2, 0,6358 ; H^2O, 0,1298 ; C 0/0, 86,01 ; H 0/0, 7,35. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O$: C 0/0, 85,71 ; H 0/0, 7,14.

Anisyl-2-phényl-1-propène-1 $C^6H^5(CH^3)C\text{-}CH.C^6H^4.OCH^3$. — Ce carbure est préparé en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium sur la *p*-anisyl-acétophénone C^6H^5-CO-CH^2-C^6H^4-OCH^3 (11). 8 gr. de cette cétone sont ajoutés par petites fractions à une solution d'iodure de magnésium-méthyle préparée avec 12 grammes de magnésium et 70 grammes d'iodure de méthyle. Après chauffage d'une heure au bain-marie, on décompose le complexe par la glace et l'acide sulfurique dilué.

Le résidu, après isolement, distille sous 760 mm. à 310-315°. Le distillat se solidifie bientôt par refroidissement. Cristallisé à nouveau dans l'alcool méthylique dans lequel il est peu soluble à froid, il donne des aiguilles fusibles à 86-87° avec un rendement de 85 0/0.

Un mélange de ce carbure avec le carbure de désamination fond également à 86-87°, ce qui démontre son identité d'une façon absolue.

Analyse. — Poids de la substance, $0^{gr},1918$; CO^2, 0,6602 ; H^2O, 0,123 ; C 0/0, 85,38 ; H 0/0, 7,29. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O$: C 0/0, 85,71 ; H 0/0, 7,14

Étude de la déshydratation de l'anisyl-1-phényl-1-propanol-2 $CH^3OC^6H^4(C^6H^5)CH\text{-}CH\text{-}OH(CH^3)$.

Cet alcool a été préparé par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la phénylanisylacétaldéhyde (12). Déshydraté par chauf-

(11) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 437.
(12) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.* (4), 1925, t. **37**, p. 1410.

fage avec de la ponce sulfurique il conduit à un produit à fonction éthylénique qui a été identifié à l'anisyl-2-phényl-1-propène-1. $CH^3OC^6H^4(CH^3)C=CH-C^6H^5$, F. 103-104° préparé synthétiquement. Le mécanisme de la déshydratation est donc le suivant : il y a élimination d'eau sur le carbone porteur de la fonction alcool secondaire, élimination qui est suivie d'une migration du radical anisyle suivant le schéma IV.

Anisyl-2-phényl-1-propène-1. — A une solution éthérée d'iodure de magnésium méthyle préparée avec 2gr,2 de Mg et de 13gr,8 de CH^3I, on ajoute 5gr,5 d'aldéhyde phénylanisylacétique. On obtient après isolement un produit visqueux qui distille à 285-290° sous 15 mm. Ce produit distillé en présence d'une trace de ponce sulfurique se transforme intégralement en anisyl-2-phényl-1-propène-1 F. 103-104°.

(Laboratoire de Pharmacologie, Faculté de Médecine. Paris.)

N° 90. — Les azoïques de la tyrosine ; par MM. A. MOREL et P. SISLEY.

(4.6.1928.)

Dans un précédent mémoire (1), nous avons exposé nos recherches sur la réaction de Richard (action de la laine et de la soie traitée par l'acide nitreux sur les phénols ou les amines) et démontré que les colorations engendrées devaient être considérées comme de véritables matières colorantes azoïques, dans lesquelles la fibre traitée par l'acide nitreux jouait le rôle de composé diazoïque.

Nous avons d'autre part montré que, parmi les acides aminés constitutifs de la fibroïne, seule la tyrosine intervenait dans cette curieuse réaction ; la diazotation se faisant par fixation directe d'une chaîne diazoïque en ortho par rapport au groupement phénolique de la tyrosine, l'acide nitreux formant d'abord un dérivé nitrosé qui, en réagissant sur un excès d'acide nitreux, était transformé en nitrate de diazoïque.

Le présent travail a eu pour but d'étudier la diazotation de la tyrosine et la formation de colorants azoïques avec cette substance, afin de rechercher si la coloration de la fibroïne était due à une teinture de la fibre avec le colorant tyrosinique, obtenu par libération de tyrosine au cours de l'action de la solution acide de nitrite sur la soie, ou si au contraire, comme nous le supposions, la tyrosine restait encore partie intégrante de la fibre.

Cette étude avait encore pour but de rechercher si sous l'action de l'acide nitreux le groupement aminé aliphatique de la tyrosine n'était pas éliminé.

Des nombreux essais que nous avons faits, il résulte que, traitée par l'acide nitreux à froid dans l'obscurité, la tyrosine ne perd qu'une partie de son azote aminé : au maximum 40 0/0. Sachant qu'il se forme un composé diazoïque par fixation directe d'une chaîne

(1) Les azoïques de la fibroïne de la soie, leur constitution ; A. MOREL et P. SISLEY, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 1217-1224.

diazoïque en ortho par rapport au groupement phénolique et ce dérivé offrant une certaine instabilité, il n'est pas possible de tirer du dosage de l'azote une conclusion ferme en ce qui concerne la perte en azote aminé. Cette observation peut aussi être faite en ce qui concerne les dégagements de l'azote aminé, dans les mêmes conditions, à partir des protéines renfermant de la tyrosine.

La diazotation de la tyrosine comme celle de la fibroïne est très lente, elle se fait absolument dans les mêmes conditions, c'est-à-dire qu'il faut opérer à l'obscurité et à une température ne dépassant pas 10 à 12°. La diazotation n'est jamais complète et dans les meilleures conditions correspond à environ 70 0/0 de la tyrosine, le point optimum est obtenu après 36 heures.

Pour préparer le colorant tyrosine-azo-β-naphtol, on dissout 18 gr. de tyrosine dans 65 cc. d'acide chlorhydrique et étend à 2 litres. La solution refroidie à 10° est placée dans l'obscurité, puis on y verse lentement en une heure, en agitant, 35 gr. de nitrite de soude dissous dans 500 cc. d'eau et on abandonne le tout 36 heures, en maintenant la température à 10°. La solution se colore lentement en jaune, le maximum de coloration est obtenu après 36 heures. On verse alors la solution tyrosinique dans une solution de 15 gr. de β-naphtol dans 15 cc. de NaOH à 40° Baumé étendue à 1 litre et additionnée d'un excès d'ammoniaque de façon à neutraliser l'acide chlorhydrique et à décomposer l'excès d'acide nitreux. Le mélange est conservé à l'obscurité pendant 48 heures. La copulation comme pour la fibroïne est lente ; la liqueur devient violet rougeâtre foncé. On acidule alors par de l'acide acétique. On obtient un précipité rouge vif qui est recueilli sur filtre, lavé, séché et ensuite purifié par dissolution et cristallisation dans l'alcool.

On constate qu'il s'est formé deux colorants : l'un peu soluble, qu'il est facile de purifier par cristallisation et l'autre beaucoup plus soluble, que l'on peut aussi isoler. Dans les conditions de l'expérience le colorant peu soluhle est le plus abondant.

En diminuant la dose de nitrite, celui-ci se forme presque exclusivement.

Le rendement est toujours assez mauvais et dans les meilleures conditions on obtient environ 9 gr. de ce colorant.

Il se présente sous forme d'une poudre cristallinc rouge brun, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis, en présentant deux virages. Il se forme d'abord une coloration bleue virant rapidement au rouge brun par un léger excès d'alcali.

Cette réaction est commune à beaucoup de colorants azoïques chromatables dérivés du β-naphtol et renfermant la fonction tinctogène :

$$R\left\langle\begin{matrix}OH\ (1) \\ N \\ (2)\end{matrix}\right. \!=\!=\!=\!=\!=\! \left.\begin{matrix}(1)\ OH \\ N \\ (2)\end{matrix}\right\rangle R'$$

Tel est par exemple le cas du noir bleu au chrome.

Le virage bleu correspond probablement au complexe résultant

de l'addition de l'alcali à la forme hydrazonique et le sel rouge correspondant à la forme oxyazoïque.

Ce colorant teint la soie sur bain de savon coupé en un rouge vif qui est chromatable. La nuance est voisine de celle que l'on obtient directement avec la fibroïne, mais elle est un peu moins jaunâtre et la soie ainsi teinte n'offre pas du tout les qualités de solidité du colorant fibroïne azo-β-naphtol. C'est ainsi que la nuance est très fortement affaiblie par le savonnage à l'ébullition alors que le colorant obtenu avec la fibre ne dégorge absolument pas. Ceci démontre que dans la réaction de Richard il se forme bien de véritables azoïques de la fibroïne et non une teinture de la fibre avec le colorant dérivé de la tyrosine.

Le colorant peu soluble dans l'alcool nous a donné à l'analyse :

Trouvé : C 0/0, 64,1 ; H 0/0, 4,2 ; N 0/0, 11,5. — Calculé pour $C^{19}H^{17}N^{3}O^{4}$: C 0/0, 64,6 ; H 0/0, 4,8 ; N 0/0, 11,9.

Ce colorant répond donc à la formule :

OH
(noyau benzénique)—N=N–$C^{10}H^{6}$–OH
CH^{2}–CH<$^{NH^{2}}_{COOH}$

Le colorant plus soluble dans l'alcool que l'on obtient en moins grande quantité est plus difficile à purifier; il nous a donné à l'analyse :

Trouvé : N 0/0, 8,2. — Calculé pour $C^{19}H^{16}N^{2}O^{5}$: N 0/0, 7,9.

Il répond donc probablement à la formule :

OH
(noyau benzénique)—N=N–$C^{10}H^{6}$–OH
CH^{2}–CH<$^{OH}_{COOH}$

et dérive de l'acide paraoxyphényllactique, provenant de l'action de l'acide nitreux sur le groupement aminé aliphatique de la tyrosine.

Nous avons pu obtenir avec la tyrosine toute une série de colorants azoïques en utilisant les copulants qui nous avaient donné des résultats avec la fibroïne. Ces colorants n'offrent aucun intérêt technique particulier.

N° 91. — Monoacétals de l'α-bromodibenzoylméthane par MM. Charles DUFRAISSE et Alfred GILLET.

(31.5.1928.)

Traitées par une molécule de brome, les β-alcoxybenzalacétophénones (I) $C^{6}H^{5}$–CO–CH=C(OR)–$C^{6}H^{5}$ se transforment intégralement en bromodibenzoylméthane $C^{6}H^{5}$–CO–CHBr–CO–$C^{6}H^{5}$. Cette réca-

tion appliquée par Wislicenus au seul corps de la série qui fut alors connu ($R=C^2H^5$) contribua à faire confondre ce corps avec le dibenzoylméthane vrai. On peut, avec quelques précautions, faire évoluer la réaction dans un sens tout différent.

A l'abri de l'humidité, on obtient, en effet, comme premier terme, un dibromure, C^6H^5-CO-CHBr-CBr(OR)-C^6H^5, huile fumant à l'air et se décomposant par la chaleur sans distiller, même sous pression réduite.

L'atome de brome placé sur le même carbone que le groupement alcoxy est très réactif, comme on peut le supposer par analogie avec les éthers halogénoalcoxylés -CHX(OR), dérivés des aldéhydes (L. Henri). C'est ainsi que sous l'action de l'humidité, il se produit une hydrolyse qui donne le bromodibenzoylméthane. Les alcools fournissent les monoacétals du bromodibenzoylméthane C^6H^5-CO-CHBr-C$(OR)^2$-C^6H^5. Il est indispensable pour obtenir ces substances avec de bons rendements, de neutraliser l'acide bromhydrique au fur et à mesure de sa formation en opérant, par exemple, en présence d'acétate de potassium.

Si l'alcool mis en œuvre est différent de ROH, l'alcool qui se trouve déjà dans la molécule primitive, on obtient un acétal mixte :

$$C^6H^5\text{-CO-CHBr-C}\begin{cases}\text{OR}\\ C^6H^5\\ \text{OR}'\end{cases}$$

Cette dernière formule contenant deux carbones asymétriques, laisse prévoir l'existence de deux isomères stéréochimiques (deux racémiques). Nous avons essayé d'obtenir les deux isomères, correspondant aux alcools méthylique et éthylique, en intervertissant l'ordre d'introduction des radicaux alcooliques dans la molécule. Nous avons obtenu et décrit l'un des deux acétals mixtes attendus, l'autre n'a été qu'entrevu : sa grande solubilité et sa sensibilité à l'hydrolyse ne nous ont pas permis de l'extraire en quantités suffisantes pour pouvoir en faire la description.

On peut également préparer les mêmes monoacétals, simples ou mixtes, à partir des α-bromo-β-alcoxybenzalacétophénones C^6H^5-CO-CBr=C(OR)-C^6H^5 (2) en appliquant à ces corps la réaction de fixation d'une molécule d'alcool sur la double liaison, décrite par l'un de nous (1) pour la bromobenzalacétophénone C^6H^5-CO-CBr=CH-C^6H^5, c'est-à-dire action du dérivé sodé de l'alcool que l'on veut introduire. Ce mode de préparation constitue l'opération inverse de la dissociation signalée plus loin.

Les corps de cette série sont incolores, ils ont tendance à donner de beaux cristaux massifs de grandes dimensions. Ils sont particulièrement sensibles à l'action hydrolysante des acides forts qui les transforment en bromodibenzoylméthane. Enfin, ils se dissocient, sous l'influence de la chaleur, en perdant une molécule

(1) Ch. Dufraisse et P. Gérald, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1922, t. 31, p. 1285.
(2) Ch. Dufraisse et A. Gillet, *C. R.*, 1924, t. 178, p. 948.

d'alcool et donnant les α-bromo-β-alcoxy-benzalacétophénones C^6H^5-CO-CBr=C(OR)-C^6H^5.

La dissociation des acétals symétriques et les produits qui en résultent seront étudiés dans un mémoire ultérieur : toutefois il nous a paru intéressant de donner ici quelques renseignements sur la dissociation de l'acétal mixte. On pouvait en effet obtenir l'élimination exclusive de l'un ou de l'autre des deux alcools ou bien élimination partielle de l'un et de l'autre. C'est cette dernière qui s'est trouvée réalisée : à la vérité l'alcool méthylique s'est montré beaucoup plus mobile que l'alcool éthylique et c'est surtout lui (90 0/0 d'après nos évaluations approximatives) que l'on a trouvé dans le mélange d'alcools obtenu par la dissociation.

Les monoacétals que nous décrivons sont à rapprocher d'une part des acétals obtenus par Ch. Moureu en saturant la liaison acétylénique (éthers acétyléniques (3), par exemple)* par 2 molécules d'alcools, et d'autre part du mono-acétal du nitrodibenzoylméthane préparé par Wieland (4), et aussi de l'hémiacétal du *p*-bromodibenzoylméthane préparé tout récemment par C. Veygand (5).

Partie expérimentale.

1° *Préparations.*

A. — *A partir des β-alcoxybenzalacétophénones.*

On réalise la préparation par la suite de réactions :

$$C^6H^5\text{-CO-CH=C(OR)-}C^6H^5 \xrightarrow{+\ Br^2} C^6H^5\text{-CO-CHBr-CBr(OR)-}C^6H^5$$

$$\xrightarrow[+\ CH^3\text{-}CO^2K]{+\ R'OH} C^6H^5\text{-CO-CHBr-C}\begin{cases} OR \\ C^6H^5 \\ OR' \end{cases}$$

Voici, d'après notre étude systématique, les précautions principales à prendre :

La bromuration doit être laite à une température aussi basse que possible, en sulfure de carbone.

Il faut éviter toute humidité (CS^2 et ROH anhydres, vases clos).

Il faut opérer très rapidement, sans quoi le dibromure très instable s'altérerait.

On doit utiliser un grand excès d'alcool.

(3) Ch. Moureu, *C. R.* 1903, t. 137, p. 258; 1904, t. 138, p. 206.

(*) Ainsi que nous l'avons précédemment signalé (*An. chim.*, (10), t. 6, p. 306, 1926), il se forme, par action de l'alcool méthylique sur le benzoylphénylacétylène, en présence de méthylate de sodium, une substance fondant vers 54°, mais que son extrême solubilité dans tous les solvants nous a empêché de purifier complètement; il s'agit sans doute du monoacétal du dibenzoylméthane C^6H^5-CO-CH^2-C$(OCH^3)^2$-C^6H^5.

(4) Wieland, *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 1148.

(5) C. Weygand, *Ann.*, 1927, t. 459, p. 119.

Nous donnons, à titre d'exemple, la technique pour l'acétal diéthoxylé.

17gr,5 de β-éthoxybenzalacétophénone, dissous dans 360 gr. de sulfure de carbone bien sec, sont refroidis au mélange glace-sel dans un ballon bouché, muni d'un entonnoir à robinet. On ajoute alors rapidement et en agitant vivement 11gr,5 de brome, dilués dans 30 gr. de sulfure de carbone, puis immédiatement et d'*un seul coup*, 250 cc. d'alcool absolu tenant en solution 30 gr. d'acétate de potassium. On plonge enfin le ballon dans de l'eau bouillante pour porter le liquide à l'ébullition pendant quelques secondes, et l'on verse le tout dans l'eau froide. La solution sulfocarbonique contenant le produit cherché est lavée au bicarbonate de sodium et à l'eau, puis distillée à sec, d'abord sous pression normale, puis sous pression réduite. On obtient ainsi, après refroidissement, une masse cristalline que l'on purifie par cristallisations dans de petites quantités d'alcool méthylique. Le rendement en produit pur est de 20gr,5 soit 78 0/0.

B. — *A partir des α-bromo-β-alcoxybenzalacétophénones.*

La fixation d'alcool sur la double liaison se produit, sous l'influence de l'alcoolate de sodium :

$$C^6H^5\text{-CO-CBr=C(OR)-}C^6H^5 \xrightarrow[+\text{RONa}]{\text{ROH}} C^6H^5\text{-CO-CHBr-C(OR)}^2\text{-}C^6H^5$$

La réaction se fait à froid et en présence d'une grande proportion d'éthylate concentré.

Voici, à titre d'exemple, la préparation de l'acétal diéthoxylé.

On introduit dans un tube 1 gr. d'α-bromo-β-éthoxybenzalacétophénone et une solution d'éthylate de sodium obtenue en dissolvant 0gr,5 de sodium dans 7 gr. d'alcool absolu. Le tube, bien bouché, est abandonné pendant 36 heures environ à la température de 0°. Le produit initial, qui n'était pas entièrement soluble dans ces proportions, disparaît peu à peu en même temps qu'apparaissent les cristaux rectangulaires incolores du produit final. On extrait l'acétal par les méthodes habituelles. Le rendement en cristaux bruts, faciles à purifier, est voisin de 95 0/0.

Propriétés.

A. — *Hydrolyse des acétals.*

Cette hydrolyse se produit très facilement, souvent même spontanément dans les solutions si elles ne sont pas alcalines ou neutres.

On la réalise en chauffant pendant quelques instants à l'ébullition les solutions alcooliques d'acétals contenant une petite quantité d'*acide bromhydrique*. Si l'on se servait pour cette opération d'acide chlorhydrique, on obtiendrait, comme nous l'avons observé, un mélange de chloro et de bromodibenzoylméthane : il y a double

décomposition et l'on trouve dans la liqueur à la fin de l'opération, de l'acide bromhydrique mélangé à de l'acide chlorhydrique.

B. — *Action des alcalis.*

Par ébullition avec de la potasse alcoolique le brome est rapidement et quantitativement enlevé : 1gr,32 du composé, attaqués par la potasse alcoolique, libèrent 0gr,2796 de brome, sous forme de bromure (dosé par titrimétrie), soit 21,17 0/0 (théorie 21,10 0/0). Au contraire, avec l'éthylate de sodium, la réaction est lente : on a chauffé au reflux, pendant 1/2 heure, 0gr,61 de dérivé diéthoxylé avec une solution de 0gr,5 de sodium dans 5 gr. d'alcool absolu. La quantité de brome enlevée était de 0gr,037 au lieu de 1gr,033, quantité théorique : le traitement habituel a fourni en outre 0gr,34 d'une huile qui cristallise à la longue en dendrites très solubles, altérables dans le milieu où elles se sont formées. Des cristaux analogues sont obtenus par action de la potasse alcoolique, ils n'ont pas été étudiés.

C. — *Décomposition par la chaleur des acétals.*

Si l'on chauffe les acétals, on observe vers 150° un vif bouillonnement et l'on peut recueillir l'alcool correspondant. Sous pression réduite, le composé éthylénique résultant distille.

β-Diméthoxy-α-bromo-benzylacétophénone.
$C^6H^5-CO-CHBr-C(OCH^3)^2-C^6H^5$

Cristaux incolores fus. 91-92°.

Analyse. — Subst., 0gr,7547; AgBr, 0gr,4026; Br 0/0, 22,69. — Subst., 0gr,5895; AgBr, 0gr,3161; Br 0/0, 22,81. — Calculé pour $C^{17}H^{17}O^3Br$, Br 0/0, 22,9.

β-Diéthoxy-α-bromobenzylacétophénone.
$C^6H^5-CO-CHBr-C(OC^2H^5)^2-C^6H^5$.

Cristaux incolores fus. 70°.

Analyses. — Subst., 0gr,9166; AgBr, 0gr,4577; Br 0/0, 21,24. — Subst., 0gr,8998; AgBr, 0gr,4461; Br 0/0, 21,09. — Calculé pour $C^{19}H^{21}O^3Br$; Br 0/0, 21,19.

β-Dipropioxy-α-bromobenzylacétophénone.
$C^6H^5-CO-CHBr-C(OC^3H^7)^2-C^6H^5$.

Cristaux incolores fus. 83-84°.

Analyses. — Subst., 0gr,6142; AgBr, 0gr,2796; Br 0/0, 19,37. — Subst., 0gr,6456; AgBr, 0gr,2941; Br 0/0, 19,38. — Calculé pour $C^{21}H^{25}O^3Br$; Br 0/0, 19,73.

β.β-Méthoxy-éthoxy-α-bromobenzylacétophénone
(acétal mixte) C^6H^5-CO-CHBr-C(OCH^3)(OC^2H^5)-C^6H^5.

En vue de l'obtention des deux isomères stéréochimiques, les quatre procédés de préparation suivants ont été essayés :

1° Action de l'alcool éthylique sur le dibromure de la méthoxybenzalacétophénone C^6H^5-CO-CH=C(OCH^3)-C^6H^5 ; 2° action de l'alcool méthylique sur le dibromure de l'éthoxybenzalacétophénone; 3° addition d'alcool éthylique à la β-méthoxy-α-bromobenzalacétophénone; 4° addition d'alcool méthylique à la β-éthoxy-α-bromobenzalacétophénone.

Un seul produit cristallisé a été obtenu, mais il se formait en outre en proportions inaccoutumées, sinon parfois exclusive une huile incristallisable, laquelle contenait assurément, outre la petite quantité habituelle d'impuretés (20 0/0 environ d'après les essais sur les acétals symétriques), le mélange des deux isomères attendus.

Les nombreuses tentatives en vue d'isoler le second isomère n'ont abouti qu'à la séparation de trop petites quantités de cristaux pour qu'une description en soit possible. La difficulté principale de cette séparation provient de la fragilité de ces acétals : ils ne peuvent pas être distillés, même sous pression réduite, à cause de leur dissociation, et ils s'hydrolysent spontanément, en solution, avec formation de bromodibenzoylméthane.

Description de l'un des acétals mixtes. — Il a été obtenu avec un rendement de 50 0/0 par action de l'alcool méthylique sur le bromure de l'éthoxybenzalacétophénone : cristaux incolores, fus. 89-90°.

Analyses. — Subst., 0gr,6551 ; AgBr, 0gr,3335 ; Br 0/0, 21,67. — Subst., 0gr,5115 ; AgBr, 0gr,2611 ; Br 0/0, 21,71. — Calculé pour $C^{18}H^{19}O^3Br$, Br 0/0, 22,02.

Dissociation de l'acétal mixte. — Elle se produit surtout suivant la réaction :

$$C^6H^5\text{-CO-CHBr-C}(OCH^3)(OC^2H^5)\text{-}C^6H^5 \rightarrow$$
$$C^6H^5\text{-CO-CBr=C}(OC^2H^5)\text{-}C^6H^5 + CH^3OH$$

En effet l'alcool recueilli bout de 66° à 70° (l'alcool méthylique bout à 64°,7) et le composé éthylénique formé se compose presque exclusivement du dérivé éthoxylé, fus. 70-71°, que l'on obtient pur avec la même facilité qu'à partir de l'acétal symétrique correspondant. Seul l'examen microscopique des résidus de la purification a permis de mettre en évidence l'existence d'une petite quantité de dérivé méthoxylé que nous évaluons approximativement à 10 0/0 : cette constatation s'accorde d'ailleurs avec l'observation que le point d'ébullition de l'alcool est trop élevé, ce qui s'explique par la présence, en plus de l'humidité inévitable, d'une petite quantité d'alcool éthylique.

N° 92. — Condensation de l'acide 4-chloro-3-nitrophénylarsinique avec quelques substances aminées, et en particulier, avec l'éthylènediamine et la pipérazine. Réduction des produits nitrés en amines (1); par Ernest FOURNEAU et A. FUNKE.

(17.5.1928.)

I

Condensation de l'acide-4-chloro-3-nitrophénylarsinique avec l'éthylène-diamine.

Les deux fonctions aminées de l'agent de condensation laissent prévoir la formation de *deux* composés différents : un composé di- et un composé trimoléculaire.

AsO³H² — noyau benzénique — NO² ; NH — CH²–CH²–NH²

(I)

Composé *dimoléculaire.*

AsO³H² — noyau — NO² ; NH — CH² ——— CH² — NH ; noyau — NO² ; AsO³H²

(II)

Composé *trimoléculaire.*

Nous avons constaté que la condensation directe, en dehors de tout milieu solvant, mène au composé dimoléculaire, tandis qu'en effectuant la réaction en présence d'eau, on obtient uniquement le composé trimoléculaire.

A. — *Préparation du composé dimoléculaire.*

Acide aminoéthylaminonitrophénylarsinique-4.3.1 (formule I).

1° On chauffe pendant une heure et demie un mélange de 5 gr. d'acide 4-chloro-3-nitrophénylarsinique et 10 gr. d'éthylènediamine

(1) Nous avions également préparé les produits de condensation de quelques bases aromatiques grasses et simples (avec une seule fonction aminée) avec l'acide chloronitré, mais entre temps plusieurs corps provenant de ces condensations ont été décrits, en particulier par H. King, *J. chem. Soc. Lond.*, 1927, p. 1049 et dans le brevet de l'*I. G. Farb. A-G. E. P.* 256243; *C. B.*, 1927, t. 2 p. 1898. H. King a fait agir l'acide chloronitré sur la pipéridine : les produits qu'il obtient sont toxiques et peu actifs. Dans le brevet de l'*I. G.*, on voit décrite l'action de la méthylamine, de l'éthylamine, etc., sur l'acide chloronitré ainsi que des produits de condensation du phosgène avec les acides alcoyldiaminophénylarsiniques obtenus ; en particulier l'acide benzimidazolarsinique :

$C^6H^3 \langle AsO^3H^2 ; N \rangle CO ; N(CH^3)$

agit très bien sur les trypanosomiases.

en présence d'acétate de sodium anhydre à une température de 135-140°.

Le produit de la réaction qui se présente sons forme d'une masse compacte jaune, est redissons dans une solution diluée de soude et précipité par la quantité exactement nécessaire d'acide chlorhydrique.

Ainsi isolé le composé nitré est très bien cristallisé sous forme d'aiguilles jaunes et se trouve dans un état de pureté suffisante. Il est soluble à la fois dans les bases et dans les acides. Rendement : 95 0/0.

Dosage d'As. — Subst., 0gr,1745 ; hyposulfite : II, 2 cc. ; As 0/0, 24,05. $C^8H^{12}O^5N^2As$. P. M. 305. As 0/0 calculé : 24,4.

2° Acétylation.

Acide 4-acétylaminoéthylamino-3-nitrophénylarsinique.

Ayant constaté après réduction de la fonction nitrée la grande altérabilité de l'amine libre formée et aussi la difficulté qu'on rencontre quand on tente de l'isoler (à cause de son extrême solubilité en milieu aqueux) nous avons bloqué par acétylation la fonction amine primaire avant d'elfectuer la réduction.

Mode opératoire : La substance est mise en suspension dans une petite quantité d'eau et traitée par l'anhydride acétique en excès (30 0/0 environ). La réaction est amorcée en chauffant prudemment jusqu'à commencement d'ébullition ; celle-ci se poursuit toute seule et très rapidement. L'acétylation terminée, on filtre à chaud. Par refroidissement le dérivé acétylé cristallise sous forme de petits feuillets jaune d'or. Rendement 85 0/0.

Dosage d'As. — Subst., 0gr,209 ; hyposulfite : 12 cc. As 0/0. 21,52. $C^{10}H^{14}N^3O^6As$. P. M. 347. As 0/0 calculé : 21,61.

3° Réduction de la fonction nitrée en amine.

Acide 4-acétylaminoéthylamino-3-aminophénylarsinique (n° 492).

AsO^3H^2 / benzène / NO^2 / NH / CH^2 / CH^2-NH-CO-CH^3 → AsO^3H^2 / benzène / NH^2 / NH / CH^2 / CH^2-NH-CO-CH^3

La fonction nitrée a été réduite par le sulfate de fer en milieu alcalin.

Mode opératoire : 11gr,5 du corps sont dissous dans un mélange de 15 cc. de NaOH 10*n* et 10 cc. d'eau. D'autre part, on prépare une dissolution de 65 gr. de $SO^4Fe,7H^2O$ dans 30 gr. d'eau, et on y verse, tout en agitant alternativement la solution alcaline du produit nitré et 35 cc. NaOH 10*n*. Pour protéger la fonction acétylée

on s'arrange pour ne pas dépasser 50°. Essorer après avoir laissé en contact pendant 1/2 h.

Le filtrat est refroidi à — 3° pour le débarrasser de la plus grande partie de SO^4Na^2. On neutralise ensuite jusqu'à réaction neutre au Congo. Le produit réduit se sépare lentement sous forme cristalline par refroidissement. Rendement 50 0/0.

B. — *Préparation du composé trimoléculaire.*

Acide éthylène di(aminonitrophénylarsinique (formule II).

1° Le composé trimoléculaire a été préparé d'une façon tout à fait analogue au composé dimoléculaire, mais en prenant une solution aqueuse d'éthylènediamine (50 0/0). Le produit de condensation formé reste insoluble dans les acides dilués (2).

A chaud, il peut être recristallisé dans l'acide chlorhydrique concentré. Rendement 80 0/0.

Dosage d'As. — Subst., 0gr,2051 ; hyposulfite : 14cc,9. As 0/0, 27,22. As calculé : 27,3.

2° Réduction.

Acide éthylène di(amino-3-aminophénylarsinique) (n° 488).

La réduction des deux fonctions nitrées en amines correspondantes a été également obtenue par la méthode au sulfate de fer.

Produit nitré : 13gr,3, $SO^4Fe,7H^2O$: 130 gr. ; eau : 65 gr. ; NaOH 10*n* : 100 cc.

La réduction se fait à chaud à la température du bain-marie (bouillant) et elle est terminée au bout de dix minutes. Après essorage de FeO et séparation de SO^4Na^2, on réduit dans le vide le volume des deux tiers environ. On ajoute de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à neutralité au Congo. Le produit réduit se sépare par refroidissement sous forme de petites aiguilles incoles. Rendement 20-25 0/0.

II

Condensation de l'acide 4-chloro-3-nitrophénylarsinique avec la pipérazine et réduction des produits de condensation résultants.

Comme dans le cas de l'éthylènediamine on peut prévoir également avec la pipérazine la formation de deux produits de condensation différents di- et trimoléculaires, mais on ne peut pas régler le sens de la réaction d'une façon analogue au précédent. En effet, lorsqu'on condense la pipérazine hydratée avec l'acide 4-chloro-3-nitrophénylarsinique, on obtient *simultanément* les composés tri- et di-moléculaires, le composé trimoléculaire formant la majeure partie du mélange. On peut les séparer d'ailleurs très facilement par leur différence de solubilité dans les acides.

Nous avons essayé en variant certaines conditions de la réaction,

(2) Voir note 3, p. 892.

en particulier en augmentant la durée de chauffage, d'obtenir une marche de la réaction plus favorable dans le sens du composé dimoléculaire. Ces essais ne nous ont donné aucune modification appréciable.

De même, en débarrassant la pipérazine de ses 6 mol. d'eau d'addition, on ne change pas beaucoup les résultats initiaux. Mais nous avons constaté que si on effectue la condensation non pas entre l'acide et la base, mais entre le sel de soude de l'acide et le chlorhydrate de la base en milieu aqueux, on obtient surtout le composé dimoléculaire.

Nous possédons donc dans ce cas également la faculté de préparer à volonté seit le composé di-, soit le composé trimoléculaire.

A. — *Préparation, acétylation et réduction du composé dimoléculaire.*

AsO^3H^2, NO^2, N, CH^2, CH^2, CH^2, CH^2, NH → AsO^3H^2, NO^2, N, CH^2, CH^2, CH^2, CH^2, N–CO–CH^3 → AsO^3H^2, NH^2, N, CH^2, CH^2, CH^2, CH^2, N–CO–CH^3

Acide pipérazine-nitrophénylarsinique. | Acide acétylpipérazine-nitrophénylarsinique. | Acide acétylpipérazine-aminophénylarsinique.

1° *Condensation.*

a) *Condensation directe.* — Comme nous l'avons déjà dit, le composé dimoléculaire se forme en même temps que le composé trimoléculaire par la condensation directe. Nous indiquerons les conditions à propos de la préparation du composé trimoléculaire (3).

b) *Condensation en milieu alcalin.* — On dissout 1 mol. d'acide 4-chioro-3-nitrophénylarsinique et $2^{mol},5$ de dicblorhydrate de pipérazine monohydratée dans 1,200 litre de NaOH 10*n*. On chauffe ce mélange pendant 1/2 h. au bain-marie. La couleur de la solution change rapidement et tourne au rouge foncé. On précipite le produit de condensation par neutralisation à l'acide chlorhy-

(3) Nous avons constaté que le composé trimoléculaire précipité en milieu acide (HCl) renferme presque toujours une certaine quantité de chlorhydrate du composé dimoléculaire qui est très difficilement soluble en présence d'HCl. Il faut donc, après essorage du filtrat acide remettre le mélange en suspension dans l'eau tiède. Dans ces conditions le chlorhydrate se dissout facilement. Par essorage on récupère dans le filtrat, par addition de quelques gouttes de lessive de soude, la base libre du composé dimoléculaire. C'est seulement après cette opération que l'on continue à purifier le composé trimoléculaire.

Cette remarque s'applique également aux produits de condensation avec l'éthylènediamine.

drique. Le produit est purifié en passant par son chlorhydrate. Rendement 65 0/0.

2° *Acétylation.*

Ce produit se laisse facilement acétyler en le traitant par un excès d'anhydride acétique à chaud. Traité par le phosgène, il donne l'urée correspondante dont le produit de réduction (*504*) a été essayé sur les trypanosomes.

3° *Réduction.*

La réduction est effectuée comme dans les cas précédents par le sulfate de fer, en milieu alcalin.

La température de réduction est maintenue entre 40 et 50°.

Le produit réduit se précipite par l'addition d'un acide minéral quand on atteint la neutralité au Congo. Il se présente sous forme de petits bâtonnets incolores. Rendement 30 0/0.

B. — *Préparation et réduction du composé trimoléculaire.*

Acide pipérazine-di(nitrophénylarsinique) (489).

AsO^3H^2 AsO^3H^2

NO^2 $CH^2—CH^2$ NO^2

N N

$CH^2—CH^2$

Préparation. — Mélanger intimement : 5 gr. d'acide 4-chloro-3-nitrophénylarsinique, 5 gr. de pipérazine à $6H^2O$, 2 gr. d'acétate de soude. Chauffer progressivement le mélange à 110° à l'aide d'un bain d'huile et maintenir à cette température pendant 2 h.

Il se forme d'abord une solution rouge foncé qui, après une certaine durée de chauffage se prend subitement en masse en dégageant du gaz chlorhydrique. Dissoudre cette masse dans de la soude diluée et précipiter par HCl concentré en dépassant la neutralité au Congo pour laisser le composé dimoléculaire en solution Essorer le composé trimoléculaire insoluble.

On pent récupérer le composé dimoléculaire dans le filtrat en revenant à la neutralité au Congo (4).

Le composé trimoléculaire peut être facilement purifié en le dissolvant à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré en présence de noir animal. Filtrer et diluer la solution chlorhydrique par l'eau. Le produit cristallise sous forme de petites plaques ovales.

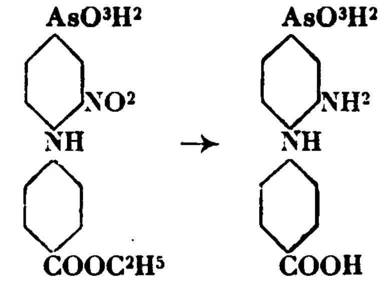
Dosage d'As. — Subst., $0^{gr},195$; hyposulfite : 14 cc. As 0/0, 26,9. As calculé : 26,4.

(4) Voir note 3.

III

Condensation de l'acide 4-chloro-3-nitrophénylarsinique avec l'éther p-aminobenzoïque.

Acide benzoylamino-amino-phénylarsinique (493).



Faire un mélange finement pulvérisé de 10 gr. d'acide 4-chloro-3-nitrophénylarsinique, 10 gr. d'anesthésine, 4 gr. de CH^3CO^2Na. Chauffer progressivement jusqu'à 180°. Maintenir cette température pendant 8 h. Le produit de la réaction se présente sous forme d'une huile foncée très visqueuse. Ajouter 50 cc. d'eau et abandonner pendant la nuit. L'huile se prend en masse solide et peut ainsi être dégagée facilement du récipient. Traiter cette masse par 35 cc. de NaOH 10*n*; l'éther *p*-aminobenzoïque en excès se sépare par essorage. Précipiter enfin dans le filtrat le produit de condensation par l'acide chlorhydrique.

Cette substance amorphe et de couleur jaune est saponifiée (dans le filtrat) en milieu faiblement chlorhydrique.

L'acide correspondant a été obtenu sous forme cristallisée. Cet acide renferme souvent encore de petites quantités du dérivé chloré inaltéré. On le purifie dans l'alcool chaud. L'acide 4-chloro-3-nitrophénylarsinique s'y dissout facilement tandis que le produit de condensation est peu soluble.

Dosage d'As. — Subst., 0gr,1975; hyposulfite 10cc,2. As 0/0, 19,3. Calculé 0/0 : 19,6.

L'acide nitré ainsi formé est réduit par le sulfate de fer et la soude.

* * *

Plusieurs des acides qui ont été décrits dans ce travail ont été essayés sur les trypanosomiases par Mlle Benoit. Voici les résultats :

488. (Souris de 20 gr.). D. M. T. (5) = 0gr,151 D. T. = 0gr,175. Une dose de 0,150 n'est pas curative. $\frac{C}{T} = O$.

489. D. T. = 0,050. La dose de 0,040 n'a aucune action. $\frac{C}{T} = 0$.

492. Par voie sous-cutanée : D. M.T. = 0gr,090 D. C. = 0gr,015. $\frac{C}{T} = \frac{1}{6}$.

(5) Voir la signification des abréviations dans les précédents mémoires. *Ann. Inst. Past.* 1926, t. 40, p. 939; *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p. 501.

Par voie buccale la souris supporte facilement 0,200. La dose de 0,030 la guérit radicalement. $\frac{C}{T} = \frac{1}{6}$.

Ce médicament est donc particulièrement actif.

504. Produit relativement toxique. D. M. T. = 0,08. A cette dose le produit n'a pas d'action sur les trypanosomes.

498. Ce produit est dépourvu d'action.

(Laboratoire de Chimie Thérapeutique. Institut Pasteur.)

N° 93. — Sur quelques éthers-oxydes des cyclohexanediols; par MM. L. PALFRAY et S. SABETAY.

(17.5.1928.)

L'éthérification des glycols hydroaromatiqnes n'est pas une opération aisée. Si l'on fait abstraction de la méthode de Senderens (1) (catalyse à l'acide sulfurique) qui du reste n'a pas été mise au point pour les alcools aliphatiques, on est forcé de s'adresser à des méthodes d'hydrogénation du noyau benzénique, qui présentent, si on se place au point de vue odeur, certains inconvénients.

Les autres méthodes permettant l'obtention des monoéthers (éthérification par l'alcool et l'acide chlorhydrique des cyclohexanolones (2), l'ouverture de l'oxyde de cyclohexène par l'alcool méthylique ou le méthylate de sodium (3), n'ont qu'une application restreinte.

En ce qui concerne l'isomérie cis-trans, il reste toujours à prouver que la matière première n'a pas subi une isomérisation pendant l'éthérification. Les méthodes catalytiques conduisent à des mélanges cis-trans, et les résultats ne sont jamais identiques. Or, d'après les travaux de v. Braun (4), l'isomérie cis-trans peut provoquer une différence dans la nuance de l'odeur. Il faut donc s'attendre à ce que des mélanges cis-trans, variant d'après les conditions de préparation, présentent des différences plus ou moins marquées dans l'odeur.

Afin de rassembler quelques faits expérimentaux dans ce domaine, nous avons préparé divers éthers-oxydes des cyclohexanediols, en nous servant de deux méthodes : 1° pour les dérivés méthylés, méthylation par l'iodure de méthyle et l'oxyde d'argent; 2° pour les autres dérivés, action du RMgX sur les éthers chlorométhyliques. En prenant une quantité convenable d'oxyde d'argent on obtient à la fois les monoéthers et les diéthers. La détermination du point de fusion du cyclohexanediol non entré en réaction fournit quelques indices sur une isomérisation éventuelle.

(1) Senderens et Aboulenc, *C. R.*, 1926, t. 183, p. 830.
(2) Bergmann et Gierth, *Lieb. Ann.*, 1926, t. 448, p. 64.
(3) Brdos, *C. R.*, 1926, t. 183, p. 750-753.
(4) Braun et Haensel, *D. ch. G.*, 1926, t. 59, p. 1999.

Cyclohexanediol-1.2 (Pyrocatéchite).

La pyrocatéchite, qui nous a servi de matière première, fondait à 74° (sans doute mélange cis-trans). Elle possédait une odeur empyreumatique assez nette. Après plusieurs cristallisations dans l'éther (mélange réfrigérant) l'odeur disparut complètement, tandis que le point de fusion n'avait pas varié.

On dissout 35 gr. de pyrocatéchite sèche dans 200 gr. de CH^3I et on ajoute par petites portions, en chauffant sur le b.-m., 150 gr. d'oxyde d'argent fraîchement préparé et séché dans l'étuve à 130°. Après avoir chauffé pendant 9 h. on essore, on lave bien à l'alcool méthylique et on rectifie. Par distillations fractionnées répétées on sépare le diéther du monoéther. La pyrocatéchite non entrée en réaction fondait à 75°.

L'éther diméthylique de la pyrocatéchite passe à 65-66°/15 mm. C'est un liquide mobile, d'odeur forte, rafraîchissante, rappelant la menthe, de saveur brûlante.

$$n_D^{18} = 1,4460 \qquad D_{16} = 0,9652$$

R. M : trouvé, 39,81 ; calculé, 40.23. — $C^8H^{16}O^2$ = (144,2)

L'éther monométhylique de la pyrocatéchite est un liquide qui bout à 74-76°/15 mm.

$$n_D^{18} = 1,4572 \qquad D_{18} = 1,001$$

R. M. : trouvé, 35,41 : calculé, 35,49. — $C^7H^{14}O^2$ (130,14)

Les points d'ébullition du monoéther et du diéther étant très rapprochés, il est difficile de les obtenir à l'état de pureté absolue par simple distillation dans le vide. En effet, le dosage du méthoxyle montra que le diéther contenait un peu de monoéther, de même que le monoéther un peu de diéther. L'éther monométhylique a été obtenu par Ipatieff et Lougovoj (5), à côté d'autres produits secondaires, par réduction catalytique (NiO, 200°, 100 atm.) de l'éther phénolique correspondant. Il a été préparé à l'état pur par P. Bedos (6), en faisant agir l'alcool méthylique abs. ou le méthylate de sodium sec sur l'oxyde de cyclohexène. M. Bedos eut l'amabilité de mettre à notre disposition un échantillon de son hexahydrogayacol et de nous communiquer ses constantes. Son méthoxy-2-cyclohexanol passe à 79° sous 13 mm.

$$n_D^{20} = 1,45676 \qquad D_{20}^{20} = 1,0002$$

Ces constantes se rapprochent de celles que nous avons observées et s'écartent un peu de celles données par Brunei (7).

L'éther di-chlorométhylique de la pyrocatéchite a été préparé par

(5) *J. Soc. Phys. Ch. russe*, 1914, t. 46, p. 470-475. — Cbl, 1914, t. 2, p. 196.
(6) *Loc. cit.*
(7) *Bull. Soc. chim.* (3), 1908, t. 29, p. 233.

méthode de Henry (8). On fait passer un courant de HCl dans la rocatéchite dissoute dans l'aldéhyde formique à 40 0/0. On abaunne quelque temps, on sépare la couche inférieure, on sèche et n distille deux fois :

$$Eb_{16} = 136\text{-}137^\circ \qquad n_D^{21} = 1,4880$$

L'éther, qui ne décolore pas le brome chloroformique, est facileent décomposé par l'eau chaude. L'acide chlorhydrique formé est tré par la soude décinormale (9).

0gr,3966 substance demandent 36cc,60 NaOH $n/10$ pour faire virer phtaléine du phénol :

$C^8H^{14}O^2Cl^2$ (213,07). — Cl 0/0 : trouvé, 32,73; calculé, 33,29

L'éther di-chlorométhylique réagit en solution benzénique avec a pulvérisé, à chaud, d'une façon très vive. Le produit de la action, exempt de chlore, est composé d'une fraction liquide. ($Eb_{15} = 62\text{-}65^\circ$, $n_D^{18} = 1.4555$) et d'une fraction solide, qui se décomse à la distillation. Nous poursuivons l'étude de ces produits cliques.

Cyclohexanediol (1.3) (Résorcite).

La résorcite employée se présentait sous forme d'une masse reuse. Elle ne colorait pas une solution de $FeCl^3$. Elle distillait s un intervalle de 8° sous 2 mm. et conservait, après distillaon, l'aspect d'une masse vitreuse parsemée de quelques cristaux. andis que Sabatier et Mailhe (10), donnent F. 65°, Senderens et oulenc (11) la décrivent comme une masse vitreuse ($Eb_{753} = 246$–7°, F. 45°) et Uspenski (12) comme un liquide passant à 138-141° us 11 mm.

La résorcite n'étant pas soluble dans le CH^3I, on ajoute un peu alcool méthylique absolu. L'alcoylation avec Ag^2O est faite nme ci-dessus. La fraction qui devait correspondre à l'éther néthylique contenait de l'iode, probablement à la suite d'une action secondaire :

$$Eb_{15} = 65\text{–}66^\circ \qquad n_D^{17} = 1,4985 \qquad D_{17} = 1,395$$

Méthoxyle : 0gr,3415 subst. corr. à 21cc,18 $AgNO^3\, n/10$

eur rappelant celle du chloroforme, mais un peu piquante. veur : sucrée brûlante. (Nous reprendrons cette réaction dès que us aurons à notre disposition une résorcite cristallisée.)

) *Bull. Ac. roy. Belg.*, t. **25**, p. 439.
) La décomposition de l'éther di-(chlorométhylique) par un excès soude et le dosage ultérieur de la soude non attaquée par HCl pas recommandable à cause d'une condensation du type Canizpossible de l'aldéhyde formique libérée.
) *C. R.*, 1908, t. **146**, p. 1193.
) *C. R.*, t. **173**, p. 1365.
Centralblatt, 1916, t. 1, p. 102.

La fraction $Eb_{15} = 97\text{-}98°$, exempte d'halogène, correspond à l'*éther monométhylique de la résorcite*. C'est un liquide amer, d'odeur faiblement aromatique :

$n_D^{17} = 1,4650$. Dosage du méthoxyle (Zeisel et titrage final par le sulfocyanate) : 0gr,3100 demandent 24cc,29 $AgNO^3 n/10$. — OCH^3 0/0 : trouvé, 24,31 ; calculé, 23,84.

L'*éther di-(chlorométhylique) de la résorcite* est un liquide qui passe à 144-145° sous 14 mm.

$n_D^{17} = 1,4922$; 0gr,4917 subst. demandent 45cc,80 NaOH $n/10$ pour faire virer la phtaléine du phénol. — Cl 0/0 : trouvé, 33,03 ; calculé, 33,29.

Pour la préparation de l'éther éthylique on verse, par petites portions et en agitant, 21 gr. d'éther di-(chlorométhylique) dans un excès de $MgCH^3I$; le produit de la réaction, exempt de chlore, passe à 85-86° sous 15 mm. Rt 14 gr., c'est-à-dire 83 0/0 de la théorie.

L'*éther diéthylique de la résorcite* possède une odeur peu caractéristique, une saveur brûlante :

$n_D^{18} = 1,4400$ $D_{18} = 0,9127$

R. M. : trouvé, 49,73; calculé, 49,47

Dosage de l'éthoxyle : 0gr,1727 subst. corresp. à 20cc,30 $NO^3Ag\, n/10$

$C^{10}H^{20}O^2$ (172,16). — OC^2H^5 0/0 : trouvé, 26,47; calculé, 26,16

Cyclohexanediol (*1.4*) (*Quinite*).

La quinite a été dédoublée en isomères cis et trans. L'isomère cis (F. 101-102°) crist. plusieurs fois dans l'acétone, était complètement inodore. Le dérivé trans, crist. dans l'acétone, inodore aussi, fondait à 139-140°. Comme la quinite est insoluble dans l'iodure de méthyle, on ajoute un peu d'alcool méthylique absolu. Après essorage et lavage à l'alcool méthylique on fractionne.

L'*éther diméthylique de la quinite-cis* passe à 67°,5-68° sous 14 mm. C'est un liquide mobile, d'odeur forte et fraîche, quoique un peu fugace et de saveur brûlante :

$n_D^{18} = 1,4440$ $D_{18} = 0,9526$

R. M. : trouvé, 40,21; calculé, 40,23

Dosage du méthoxyle : OCH^3 0/0 : trouvé, 43,55; calculé 43,02

(0gr,2707 subst. corresp. à 38 cc. $NO^3Ag\, n/10$)

L'*éther monométhylique de la quinite-cis* passe à 102-10[illegible] sous 15 mm. C'est un liquide d'odeur plus faible que le diéther, de saveur amère :

$n_D^{19} = 1,4671$ $D_{19} = 1,023$

R. M. : trouvé, 35,30; calculé, 35,49

Dosage du méthoxyle : 0gr,4193 subst. corresp. à 31cc,35 $NO^3Ag\, n/10$

OCH^3 0/0 : trouvé, 23,20; calculé, 23,84

L'*éther diméthylique de la quinite-trans* passe à 68-69° sous 15 mm.

$$n_D^{18} = 1,4430$$

L'*éther monométhylique de la quinite-trans* passe à 102°,5-103° sous 15 mm.

$$n_D^{20} = 1,4649 \qquad D_{19} = 1,021$$

R. M. : trouvé, 35,22; calculé, 35,49

Dosage du méthoxyle : 0gr,3364 subst. corresp. à 25cc,20 $AgNO^3\,n/10$

OCH^3 0/0 : trouvé, 23,24; calculé, 28,84

L'*éther diméthylique de la quinite* (probablement mélange cis-trans) a été obtenu par Ipatief et Lougovoj (13), tandis que le monoéther (cis-trans ?) a été préparé par L. Helfer (14), en hydrogénant (d'après la méthode de Sabatier-Senderens) l'éther monométhylique del'hydroquinone.

Quoique nos éthers suivent la règle d'Auwers-Skita, on ne peut pas affirmer *a priori* qu'il n'y a pas eu d'isomérisation pendant l'éthérification, et par suite, nous faisons toute réserve en ce qui concerne la configuration cis ou trans de ces éthers (15).

L'*éther di-(chlorométhyliqae de la quinite* passe à 148-149° sous 14 mm. L'indice de réfraction du liquide surfondu est $n_D^{21} = 1,4936$. La détermination du point de fusion dans le tube efflé ou sur le bain de mercure présentant des difficultés, on se contenta de chauffer la substance dans un tube à essai fermé (bain de SO^4H^2). F. 44° env. L'éther est soluble dans les solvants organiques usuels :

0gr,3803 subst. exigent 35cc,70 NaOH $n/10$

Chlore 0/0 : trouvé, 33,28; calculé, 33,29

En faisant agir l'éther di-(chlorométhylique) sur le bromure d'isopropylmagnésium on obtient l'*éther diisobutylique de la quinite*. C'est un liquide (exempt de chlore) qui passe à 122-124° sous 13 mm.

$$n_D^{19} = 1,4410 \qquad D_{19} = 0,8833 \qquad C^{14}H^{28}O^2\ (228,22)$$

R. M. : trouvé, 68,21; calculé, 67,94

Saveur huileuse, odeur peu caractéristique.

* * *

Si on met la totalité de l'oxyde d'argent dès le début de la méthyiation, la réaction peut prendre une allure très violente. Dans

(13) *Loc. cit.*

(14) L. Helfer, *Helv. chim. Acta*, 1924, t. 7 p. 951.

(15) L'un de nous (L. Palfray), a montré en collaboration avec M. B. Rothstein (*C. R.*, 1928, t. 186, p. 1007) que l'isomérisation cis → trans se fait très facilement au cours des éthérifications. Une exposition plus détaillée paraîtra prochainement au *Bulletin*.

le cas de la quinite, où la méthylation est effectuée en présence d'alcool méthylique, nous avons pu isoler comme produit unique de l'iodure de méthylène. Dans le cas de la pyrocatéchite, en l'absence d'alcool méthylique, nous avons isolé un corps qui passait à 84-87° sous 15 mm. C'est une huile jaune ($n_D^{19} = 1,4710$) qui ne tarde pas à cristalliser. Elle réduit la liqueur de Fehling à chaud et aussi le nitrate d'argent ammoniacal; donne avec le bisulfite de sodium un précipité blanc, avec la phénylhydrazine une hydrazone. La cétone, qui colore en rouge le chlorure de fer et qui possède une odeur pénétrante, a des propriétés voisines de celles du cyclohexanonol-1 ou -2 (15).

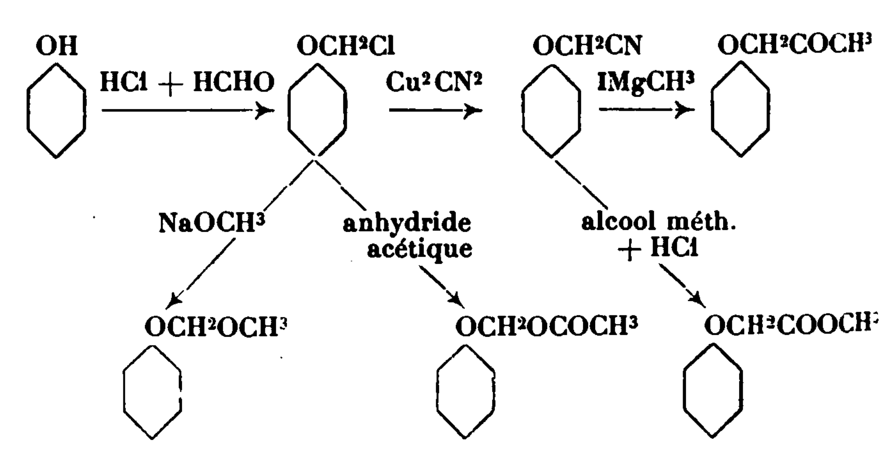
Nous poursuivons l'étude de l'action de Ag^2O sur les cyclohexanediols et nous donnerons des détails dans un mémoire ultérieur.

(Laboratoire de recherches de la Parfumerie Houbigant, Puteaux, Seine.)

N° 94. — Sur quelques dérivés cyclohexoxyliques; par MM. L. PALFRAY et S. SABETAY.

(17.5.1928.)

Les dérivés hydrogénés du phénoxyacétonitrile, de la phénoxyacétone, de l'acide phénoxyacétique, etc., s'obtiennent facilement à partir du cyclohexanol par voie de synthèse. Comme le montre le schéma suivant, les éthers chlorométhyliques des cyclanols peuvent être le point de départ de toute une série de corps se distinguant par une odeur plus ou moins intense :



Comme matière première nous nous sommes servis de l'éther chlorométhylique du cyclohexanol ($Eb_{13-14} = 75°$) décrit et préparé par G. Sandulesco.

Oxyde de méthoxyméthyle et de cyclohexyle, $C^6H^{11}OCH^2OCH^3$. —

(15) Bergmann et Gierth, *loc. cit.*

On prépare ce dérivé cyclohexyloxyque de l'oxyde de méthyle eu traitant le méthylate de sodium en excès (formé avec du sodium en poudre et de l'alcool méthylique dans du toluène bouillant) par de petites portions de l'éther chlorométhylique du cyclohexanol. Faire bouillir jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne contienne plus de chlore; séparer du NaCl formé; chasser le toluène et distiller dans le vide. $Eb_{15} = 61°,5\text{-}62°,5$:

$n_D^{17} = 1,4387$ $n_D^{16} = 1,4391$ $D_{16} = 0,9375$
R. M. : trouvé, 40,44; calculé, 40,23.

Dosage du méthoxyle (Zeisel avec dosage volumétrique au sulfocyanure) $0^{gr},1990$ subst. correspondent à $13^{cc},58$ $AgNO^3$ $n/10$ (calculé : $13^{cc},81$) :

OCH^3 : trouvé, 21,16; calculé, 21,52. — $C^8H^{16}O^2$ (144,13).

L'oxyde de méthoxyméthyle et de cyclohexyle est un liquide insoluble dans l'eau, à odeur fraîche et forte de menthe, à saveur brûlante, menthée.

Ether di(méthoxyméthylique) de la quinite.



On soumet à un traitement analogue l'éther di-(chlorométhylique) de la quinite ($Eb_{14} = 148\text{-}149°$) :

$n_D^{17} = 1,4490$ $D_{17} = 1,038$ $Eb_{13} = 121°,5\text{-}122°$.
R. M. : trouvé, 52,75; calculé, 52.74. — $C^{10}H^{20}O^4$ (204,2).

Liquide insoluble dans l'eau, de saveur amère et brûlante, d'odeur faible, peu définie.

Acétate de méthyloxycyclohexyle $C^6H^{11}OCH^2OCOCH^3$. — Faire bouillir l'éther chlorométhylique avec un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium, verser dans l'eau, extraire à l'éther, laver, sécher et rectifier :

$Eb_{13} = 96°,5\text{-}97°$ $n_D^{15} = 1,4465$ $D_{15} = 1,022$
R. M. : trouvé, 44,93; calculé, 44,85. — $C^9H^{16}O^3$ (172,17)

L'acétate est un liquide insoluble dans l'eau, à odeur fruitée, piquante.

Analyse. — Chauffer l'acétate pendant 1 h. avec de l'eau sur le B.-M. $0^{gr},3545$ demandent 21 cc. NaOH $n/10$ pour faire virer la phtaléine de phénol (calculé : $20^{cc},60$).

Cyclohexoxy-acétonitrile. — La transformation des éthers chlorométhyliques en cyanures au moyen du cyanure cuivreux a été

étudiée dans la série grasse par D. Gauthier (1). Utilisant la même méthode, nous avons traité 75 gr. d'éther chlorométhylique du cyclohexanol par 52 gr. de cyanure cuivreux séché à l'étuve vers 120-130°. Une fois la réaction déclanchée, chauffer au bain d'huile à l'ébullition du liquide pendant 5 h. Distiller dans le vide et rectifier le distillat. $Eb_{15} = 102\text{-}103°$. $R^t = 36$ gr.

$n_D^{18} = 1,4561$ $D_{18} = 0,9825$
R. M. : trouvé, 38,49; calculé, 38,35

Dosage de l'azote (Kjeldahl) : $0^{gr},2023$, subst. corresp. à $14^{cc},77$ HCl $n/10$. — N 0/0 : trouvé, 10,23; calculé, 10,07.

Le cyclohexoxyacétonitrile est un liquide qui ne se mélange pas à l'eau. Il possède une odeur pénétrante.

Cyclohexoxyacétone. — Verser sur un excès d'iodure de méthylmagnésium dans l'éther ($21^{gr},3$ CH^3I + 4 gr. Mg) goutte à goutte et en agitant fortement, $13^{gr},9$ de nitrile. Verser sur de la glace; ajouter de l'acide sulfurique dilué, extraire à l'éther, laver, sécher et distiller deux fois.

$Eb_{17} = 98°\text{-}98°,5$. R^t 8 gr. Lassaigne négatif
$n_D^{17} = 1,4522$ $D_{17} = 0,9686$
R. M. : trouvé, 43,50; calculé : 43,21. — $C^9H^{16}O^2$ (156,1)

La cyclohexoxyacétone est un liquide d'odeur plutôt agréable, rappelant à la fois la carvone et la méthylhepténone, de saveur brûlante. Elle réduit la liqueur de Fehling lentement à chaud et le nitrate d'argent ammoniacal avec formation d'un joli miroir. Elle donne une phénylhydrazone qui cristallise dans l'alcool méthylique aqueux en belles lamelles blanches (2).

Cyclohexoxyacétophénone $C^6H^{11}OCH^2.CO.C^6H^5$. — S'obtient par action du cyclohexoxyacétonitrile sur le C^6H^5MgBr. Pour parfaire la réaction, on chauffe quelques heures à l'ébullition de l'éther. Par distillation dans le vide on sépare le nitrile non entré en réaction et le diphényle, ce dernier provenant de la préparation du magnésien :

$Eb_{14} = 178°$ $n_D^{20} = 1,5365$ $D^{20} = 1,071$
R. M. : calculé, 62,70; trouvé, 63,59

La cyclohexoxyacétophénone est une huile assez visqueuse,

(1) *Ann. Phys. Chim.*, 1909, p. 300.

(2) En appliquant la même méthode de travail aux halogénures d'alcoyles supérieurs on obtient les cétones éther-oxydes supérieures. Le rendement est assez médiocre, même si on prolonge la durée de chauffage. On récupère dans la plupart des cas une quantité notable de nitrile non entré en réaction, qu'on peut séparer facilement, son point d'ébullition étant plus bas que celui des cétones. Il est probable qu'en remplaçant l'éther par le benzène ou le toluène on pourrait améliorer le rendement.

teintée en jaune, de saveur amère. Elle réduit la liqueur de Fehling lentement à chaud et noircit le nitrate d'argent ammoniacal.

L'*hydrazone*, cristallise dans le méthanol aqueux, fond à 113° (bloc Maquenne). Elle forme des prismes blancs, qui, exposés à la lumière, se colorent en jaune et finalement se décomposent. L'hydrazone est soluble à froid dans le benzène. l'éther, le chloroforme, à chaud dans les alcools méthylique et éthylique et dans l'acide acétique.

La *semicarbazone* cristallisée dans l'alcool méthylique à 50 0/0 fond à 128° (tube capillaire).

Cyclohexoxyphénylacétone sym. $C^6H^{11}OCH^2.CO.CH^2.C^6H^5$. — S'obtient par action du cyclohexoxyacétonitrile sur $C^6H^5CH^2MgCl$. Eb_{14} = 185°-186°, n_D^{21} = 1,5200, D^{21} = 1,044, R. M calc. 67.12, tr. 67,57. Saveur amère. Réduit le nitrate d'argent ammoniacal avec formation d'un joli miroir; ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Par action du cyclohexoxyacétonitrile sur $C^6H^5CH^2CH^2MgBr$ on obtient une cétone crist., d'odeur agréable. L'étude de cette cétone et de quelques homologues fera l'objet d'un mémoire ultérieur.

Cyclohexoxyacétate de méthyle $C^6H^{11}OCH^2COOCH^3$. — On chauffe au B.-M. pendant 2-3 h. 20 gr. de nitrile avec de l'alcool méthylique saturé d'acide chlorhydrique. La réaction se déclanche tout de suite et un précipité de chlorure d'ammonium ne tarde pas à se former. Laisser refroidir, essorer, chasser l'alcool et distiller. R^t = 18 gr. Comme le distillat est trouble et contient un peu de chlore (NH^4Cl...) on le lave à l'eau et on redistille :

Eb_{16} = 110° (Beilstein négatif) n_D^{20} = 1,4508 D_{20} = 1,031
R. M. : trouvé, 44,74; calculé, 44,86. — $C^9H^{16}O^3$ (172,17)

Analyse. — 0gr,4554 de subst. chauffés pendant 1 h. avec de la soude alcoolique *n*/2 exigent 26cc,13 NaOH *n*/10 (calculé : 26cc,45 NaOH *n*/10).

Le cyclohexoxyacétate de méthyle est un liquide insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques usuels, d'odeur agréable, de saveur brûlante amère.

Des essais de réduction du cyclohexoxyacétonitrile soit par le noir de platine et l'hydrogène, soit par le chlorure stanneux en solution éthérée saturée d'acide chlorhydrique (3) n'ont pas donné des résultats satisfaisants.

(Laboratoire de Recherches de la Parfumerie Houbigant, Puteaux (Seine.)

(3) H. Stephen, *Chem. Soc.*, 1925, t. 127, p. 1874. Nous avons trouvé que la déshydratation du $SnCl^4 + 2H^2O$ par la pyridine (Stephen, *loc. cit.*) peut être avantageusement remplacée par une déshydratation à l'anhydride acétique bouillant, comme Menke (*Rec. Trav. Pays-Bas*, 1926, t. 45, p. 908-13 et *Chem. Weekblad*, 1926, t. 23, p. 552-53) l'a montré pour d'autres sels minéraux.

N° 95. — Préparation des éthers éthyléniques par cyclisation des éthers di-(chlorométhyliques); par S. SABETAY et G. SANDULESCO.

(17.5.1928.)

La préparation des éthers éthyléniques s'effectuait dans la plupart des cas par action du bromure d'éthylène sur un dialcool ou sur un diphénol, la formation de l'éther éthylénique du glycol, du dioxane-1.4, par distillation du glycol avec l'acide sulfurique à 4 0/0 n'étant qu'un cas exceptionnel et isolé.

Dans une note précédente (1) nous avons donné la préparation des éthers di-(chlorométhyliques) des cyclohexanediols, liquides distillables, dont le chlore est très mobile. Le sodium en poudre agit très violemment sur ces éthers et, même en présence d'un solvant, le benzène par exemple, la réaction est assez vive. A côté d'autres réactions secondaires imprévues, la théorie prévoit deux marches différentes de la réaction :

CH² O-CH²Cl
CH² CH
CH² CH + 2Na
CH² O-CH²Cl

(I) O O

(II) O-CH²-CH² O O O-CH²-CH²

Dans le cas de la pyrocatéchite, si facile à obtenir grâce à M. l'abbé Senderens, nous avons pu isoler avec un rendement de 32 0/0 son éther éthylénique qui peut être considéré comme un dioxane condensé ou comme le dérivé hydrogéné de l'éthane-pyrocatéchine préparé par Vorländer (2) et Moureu (3). Comme il était à prévoir, les éthers di-(chlorométhyliques) des dialcools-1.3 donnent difficilement lieu à la réaction I. Dans l'action du Na sur l'éther di-(chlorométhylique) de la résorcite (cyclohexanediol-1.3) nous n'avons pu isoler que des quantités minimes d'un liquide mobile, à odeur rafraîchissante, correspondant à l'éther éthylénique. La réaction s'est poursuivie plutôt d'après le schéma II

(1) Sur quelques éthers-oxydes des cyclohexanediols. Ce *Bull*, p. 895.
(2) *Lieb. Ann.*, 1894, t. 280, p. 205.
(3) *Bull.* (3), 1898, t. 19, 507.

Ether éthylénique de la pyrocatéchite. [formule : noyau benzénique accolé à un cycle –O–CH2–CH2–O–] A 3 mol. de Na finement pulvérisé, en suspension dans le benzène, on ajoute goutte à goutte 33 gr. d'éther di-(chlorométhylique) de la pyrocatéchite. Le benzène ne tarde pas à entrer en ébullition et au bout de 2 h. la couche benzénique est exempte de chlore. On décante et on chasse le benzène.

$Eb_{20} = 65°,5–66°,5$ R[t] 7 gr. $n_D^{18} = 1,4585$ $D_{18} = 1,035$

R. M. : trouvé, 37,51 ; calculé, 38,02. — $C^8H^{14}O^2$ (142,15)

Analyse : $0^{gr},0971$ de subst. donnent $0^{gr},0880$ H^2O et $0^{gr},2395$ CO^2.
Calculé 0/0 : C, 67,56; H, 9,92. — Trouvé 0/0 : C, 67,27: H, 10,14.

Il reste dans le ballon un résidu appréciable, non distillable, probablement un produit de doublement de la molécule.

L'éther éthylénique de la pyrocatéchite est un liquide mobile, d'odeur fraîche, rappelant la menthe, de saveur brûlante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique et entraînable avec la vapeur d'eau. Il ne décolore pas le brome chloroformique.

Pour connaître la stabilité du cycle dioxyéthylénique, nous avons effectué un dosage par la méthode de Zeisel. On obtient un précipité d'AgI, qui correspond à 42 0/0 de la quantité théorique de l'iodure d'éthyle qui devrait prendre naissance d'après l'équation :

$$\begin{matrix} -CH^2 \\ | \\ -CH^3 \end{matrix} + HI = \begin{matrix} CH^2I \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

Nous avons l'intention d'étudier les produits de cyclisation des éthers di-(chlorométhyliques) et des éthers oxydes α-chlorés. Le glycol, par exemple, donne un éther di-(chlorométhylique) ($Eb_{13} = 95°$) qui réagit vivement sur le Na en solution dans l'éther de pétrole ou le benzène.

* * *

A cette occasion nous donnons une préparation commode de l'*éther méthylénique de l'homopyrocatéchine* :

[formule : noyau benzénique portant CH^3 et le groupe $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH^2$]

Il a été préparé pour la première fois par W. Schepss (4), par réduction électrolytique du pipéronal avec des cathodes en cad-

(4) *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 2564.

mium (5). Nous l'avons préparé par chauffage à l'autoclave de la semicarbazone du pipéronal avec de l'éthylate de sodium, pendant 7 h., d'après la méthode préconisée par L. Wolff (6). Le produit de la réaction sent fortement l'ammoniaque. On entraîne à la vapeur d'eau, extrait à l'éther, lave à HCl, puis à l'eau. $Eb_{15} = 80\text{-}81°$. $n_D^{13} = 1,5330$.

(Laboratoire de recherches de la Parfumerie
Houbigant, Puteaux (Seine).

N° 96. — Sur le Δ_3-cyclohexénol ; par MM. S. SABETAY et L. PALFRAY.

(17.5.1928.)

En essayant de préparer le dérivé sodé de la monochlorhydrine du cyclohexanediol-1,4 (quinite) par action du sodium en fil sur la monochlorhydrine, dans de l'éther anhydre bouillant, nous avons observé la formation d'un dépôt solide et, dans la solution éthérée. la présence du Δ_3-cyclohexénol (Δ_3-tétrahydrophénol) et l'absence des produits de doublement (réaction de Wurtz). La réaction s'est poursuivie donc d'une manière analogue à celle d'une réaction étudiée par Bigot (1) en traitant dans les mêmes conditions la monochlorhydrine de la glycérine :

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2Cl \end{array} + Na = \begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{array}\!\!>O + NaCl + H$$

mais avec la différence qu'il n'y a pas eu formation d'un oxyde d'éthylène (2).

$$\underset{OH}{\overset{Cl}{C_6H_{10}}} + Na = \underset{OH}{C_6H_9} + NaCl + H$$

(5) Tout récemment, S. Kobayaschi (*Scient. papers of the Institute of phys. et chem. Research;* Tokyo, N° 92, p. 165 (1927), l'obtint comme produit secondaire à la préparation de la β-pipéronyléthylamine par traitement du pipéronylacétonitrile avec Na + alcool absolu.

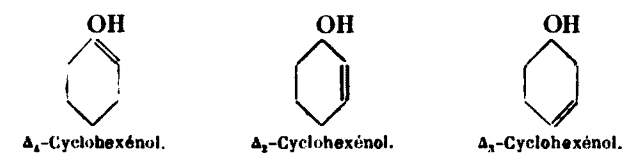
(6) *Lieb. Ann.*, 1912, t. **394**, p. 86.

(1) *Ann. chim. phys.* (6), t. **22**, p. 482.

(2) Il est très probable que la monochlorhydrine-cis de la quinite se comporte envers le sodium autrement que l'isomère trans. La monochloroquinite se présentant sous forme d'une huile et aucune donnée sur la séparation en isomères cis et trans n'étant connue, nous n'avons pas insisté là-dessus. Nous rappelons que ZELINSKY et KOZESCHKOW *D. ch. G.*, 1927, t. **60**, p. 1104 ont obtenu, par action du Na sur la cis-dibromoquinite en solution éther amylique absolu, le bicyclo-(0.2.2)-hexane, tandis qu'à partir du dérivé trans on isola le cyclohexadiène-1.3.

Le cyclohexénol ainsi obtenu se présente sous forme d'une huile à odeur forte rappelant, d'après v. Baeyer (3), l'odeur de l'alcool caprylique. Elle donne une phényluréthane fondant à 82° (bloc Maquenne). La double liaison est mise en évidence par le permanganate et le brome chloroformique.

Il serait peut-être intéressant de confronter les propriétés physiques et les modes de formation des trois cyclohexénols possibles :



Δ_1-Cyclohexénol. Δ_2-Cyclohexénol. Δ_3-Cyclohexénol.

Le Δ_1-cyclohexénol (Δ_1-tétrahydrophénol), dont l'existence fut discutée par Brunei (4), était déjà interprété par Mannich (5) et par Willstätter et Sonnenfeld (6) comme la forme énolique de la cyclohexanone. Quoique Mannich et Mannich et Hancu (7) aient préparé divers éthers-sels du Δ_1-cyclohexénol (par exemple l'acétate, par chauffage prolongé à 240° pendant 50 h. de la cyclohexanone avec l'anhydride acétique), le Δ_1-cyclohexénol n'a pas pu être isolé, car par saponification de son acétate il se formait toujours la cyclohexanone. Tout récemment Grignard et Mingasson (8) dans un travail sur « le mécanisme de l'hydrogénation catalytique des phénols » montrèrent que par hydrogénation sous pression réduite du phénol, avec le nickel monté sur ponce fine, on obtient comme produit primaire le Δ_1-tétrahydrophénol ($Eb_{12} = 55°$) (acétate $Eb_{17} = 75\text{-}77°$) qui se tautomérise au bout de quelque temps en se transformant en cyclohexanone.

Le Δ_2-cyclohexénol (Δ_2-tétrahydrophénol), Eb. = 164-166°, phényluréthane F. 108°, préparé d'abord par Brunel (9), fut obtenu par d'autres voies par divers savants (Willstätter et Sonnenfeld, oxydation catalytique du cyclohexène avec l'osmium) (6), P. Bedos (10), Kötz et Richter (11), Hofmann et Damm (12).

Quant au Δ_3-cyclohexénol (Δ_3-tétrahydrophénol), $Eb_{716} = 163°$, phényluréthane F. 79° décrit par v. Baeyer (3) dans un article mémorable sur les produits de réduction du benzène, il a été préparé par distillation de la monoiodhydrine de la quinite en présence de quinoléine. Ce corps était plutôt une curiosité de laboratoire, la pré-

(3) *Lieb. Ann.*, 1893, t. 278, p. 97.
(4) *Ann. chim. phys.*., 1905, t. 8, p. 275. « Je ne crois pas qu'on connaisse de fonctions tertiaires unies à une fonction éthylénique ».
(5) *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 1594.
(6) *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 2952.
(7) *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 567.
(8) *C. R.*, 1927, t. 185, p. 1552.
(9) *Ann. chim. phys.*, 1905, t. 6, p. 275.
(10) *Bull. Soc. Ch. F.*, 1926 (4), t. 39, p. 292-305.
(11) *J. prakt. Ch.*, 1925 (2), t. 111, p. 373-400.
(12) *Chem. Zentr.*, 1926, t. 1, p. 2343.

paration de monoiodhydrine de la quinite étant très laborieuse. Il n'y a que peu de temps que Senderens (13) a donné une méthode vraiment pratique pour la préparation du Δ_3-tétrahydrophénol. Il déshydrate partiellement la quinite par $SO^4H^2,3H^2O$.

La *monochlorhydrine de la quinite* a été préparée d'après la méthode de L. Palfray et B. Rothstein (14). Elle se présente sous forme d'une huile épaisse, incolore, passant sous 14 mm. à -106°.

Δ_3-*Cyclohexénol.* On chauffe à reflux pendant 2 jours, 27 gr. de monochlorhydrine dissoute dans l'éther sec, avec 5 gr. de sodium en fil. On essore le précipité de NaCl formé, on lave bien, chasse l'éther et fractionne. Le Δ_3-cyclohexénol passe d'abord, puis le thermomètre monte et on récupère de la monochlorhydrine non entrée en réaction.

Constantes du Δ_3-cyclohexénol :

$Eb_{14} = 67\text{-}68°$ $n_D^{20} = 1,4627$ $D_{20} = 0,9425$

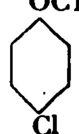
R. M. : trouvé, 28,65; calculé pour $C^6H^{10}O$, 28,76

Le Δ_3-cyclohexénol est une huile assez visqueuse, de saveur brûlante, amère, d'odeur pénétrante caractéristique. Elle décolore le brome chloroformique et le permanganate.

Phényluréthane. Cristallisée plusieurs fois dans l'alc. aq., elle fond à 82° (bloc Maquenne).

Dosage de l'azote (Kjeldahl) : $0^{gr},1448$ subst. corresp. à $6^{cc},5$ HCl$n/10$; calc., 6,67. N 0/0 : tr. 6,33; calc. pour $C^{13}H^{15}O^2N$ 6,45 0/0.

Ether chlorométhylique de la monochloroquinite :



On fait passer jusqu'à saturation un courant de HCl dans un mélange de trioxyméthylène et de monochloroquinite. On sépare de la couche aqueuse, sèche par P^2O^5 et distille. $Eb_{15} = 117°,5$, $n_D^{20} = 1,4942$.

Dosage du chlore (par déc. de la chlorométhyline à l'eau et titrage alcalimétrique de HCl résultant) :

$0^{gr},6773$ subst. corresp. à $36^{cc},70$ NaOH$n/10$; calc., 37,01; Cl 0/0 tr., 19,22 0/0; calc. en Cl ionogène pour $C^7H^{12}OCl^2$, 19,38 0/0.

Ether éthylique de la monochloroquinite. On fait agir la chlorométhyline sur un excès de ICH^3Mg. On chauffe quelque temps à l'ébullition, décompose ensuite par de la glace + SO^4H^2 dilué. On chasse l'éther et rectifie.

$Eb_{16} = 84\text{-}85°$ $n_D^{20} = 1,4622$ $D_{20} = 1,028$

R. M. : trouvée, 43,48; calculée, 43,45

(13) *C. R.*, 1925, t. **180**, p. 790-793.

(14) Par action, à chaud, d'une mol. de ClH sur une molécule de quinite. Une communication sur ce sujet paraîtra prochainement; des essais de séparation des stéréoisomères sont en cours.

Dosage de Cl (Stepanow (15), mais avec de l'alcool butylique au lieu d'alcool éthylique) :

$0^{gr},2915$ subst. corresp. à 18,06 $NO^3Ag\,n/10$;calc., $17^{cc},93$; Cl 0/0 tr., 21,97 0/0; calc. pour $C^8H^{15}OCl$, 21,81.

L'éther éthylique de la monochloroquinite est un liquide mobile, possédant une odeur sui generis.

Chloro-4-cyclohexanone. On oxyde le chloro-4-cyclohexanol par le mélange chromique et on extrait à l'éther. Le produit principal de la réaction est constitué par la chloro–4-cyclohexanone, qui distille dans un intervalle de 7°, à côté d'un faible résidu solide, à réaction acide, qui représente probablement un dérivé adipique, engendré par la coupure de l'anneau cyclohexanique. On purifie la cétone au moyen de sa semicarbazone qu'on prépare avec le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de potassium, dans les proportions indiquées par S. Veibcl (16).

La semicarbazone de la chloro-4-cyclohexanone, cristallisée plusieurs fois dans l'eau, fond à 191° bloc Maquenne). Elle est soluble dans les alcools méthylique et éthylique, soluble à chaud dans le chloroforme, l'eau, l'acétate d'éthyle, le benzène, insoluble dans l'éther.

Dosage du chlore (méthode de Stépanow, modifiée par Favrel et Bucher (17); $0^{gr}.2833$ subst. exigent 14,76 cc. $NO^3Ag\,n/10$, calc. 14,94. Cl 0/0, trouvé 18,48 ; calc. pour $C^6H^{12}N^3OCl$: 18,70.

On régénère la cétone par décomposition avec l'acide sulfurique dilué à chaud. On sature avec NaCl et on extrait à l'éther.

La *chloro-4-cyclohexanone* est un liquide à odeur pénétrante, de saveur brûlante, amère. $Eb_{17} = 95°$, $n_D^{20,5} = 1,4867$.

Dosage du chlore : $0^{gr},2947$ subst. corresp. à $21^{cc},9$ 5$NO^3Ag\,n/10$ calc., 22,24; Cl 0/0 : tr. 26,41; calc. pour C^6H^9ClO, 26,76.

La monochloroquinite, laissée en contact avec KOH pulv. dans l'éther, à froid ou même à l'ébullition, ne se transforme que partiellement en cyclohexénol. On sait que dans les mêmes conditions les monohalohydrines du cyclohexanediol–1.2, fournissent l'oxyde d'éthylène correspondant.

Nous poursuivons l'étude des magnésiens des monohalogénoquinites et de leurs éthers oxydes et la préparation de l'oxyde d'éthylène-1.4 :  à partir des monohalogénoquinites.

(Laboratoire de recherches de la parfumerie Houbigant. Puteaux, Seine).

(15) Voir L. Palfray et B. Rothstein, *loc. cit.* (14).
(16) *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. 41, p. 1410-1416.
(17) *Ann. chim. anal. et chim. appl.*, 1927, n° 11, p. 9.

N° 97. — Sur le dosage quantitatif du carbone et de l'hydrogène sans catalyseur; par M. Ivan MAREK.

(10.5.1928.)

J'ai décrit antérieurement (1) le procédé par lequel on peut faire le dosage du carbone et de l'hydrogène dans toutes les substances organiques sans avoir recours à un catalyseur. Le principe consiste à brûler la substance par un courant d'oxygène, en chauffant le tube à combustion avec deux ou trois becs de gaz. Dans le même mémoire j'ai fait mention qu'il est indispensable pour certaines substances de chauffer un élément du tube à combustion (de 5 cm. de longueur) à la température de 750° C., tandis que pour les autres substances la combustion se fait complètement à température plus basse. J'avais aussi décrit les appareils absorbeurs pour H^2O et CO^2 et indiqué les avantages de la soupape à mercure dont je me suis servi pour joindre le tube à combustion avec le premier tube absorbeur.

Dans le présent article je veux présenter un appareil perfectionné où le même principe est appliqué, mais dont le chauffage s'effectue par le courant électrique (2).

Le montage du tube est visible dans le croquis (*fig.* 1).

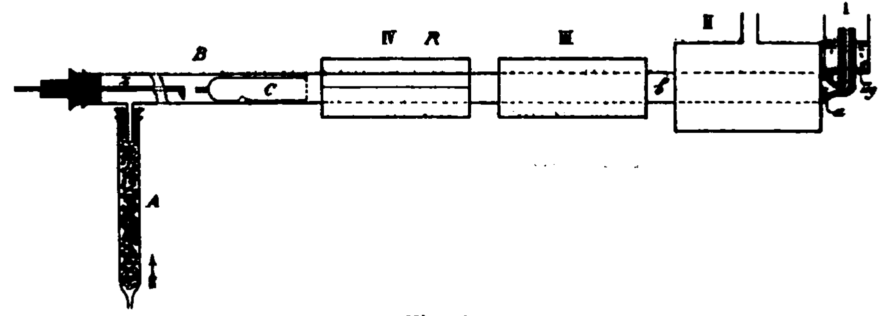


Fig. 1.

Le tube à combustion B est en verre peu fusible (supremax ou quartz) il a 60 cm. de longueur et 20 mm. de diamètre. A ce tube est soudé une tubulure latérale, qui porte un court tube A rempli de $CaCl^2$ bien sec.

Les éléments du tube à combustion III et IV sont enroulés de fil de nichrome isolé et calorifugé extérieurement par une épaisseur de carton d'amiante. L'isolement IV n'entoure pas complètement le tube, on ménage une fenêtre qui laisse voir la combustion.

La partie du tube à combustion entre IV et III ainsi que celle entre III et II est laissée libre sans couverture. La température de

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, 1911, p. 713-730.

(2) Cet appareil a été employé avec succès dans le laboratoire de M. le Pr G. Vavon de la Faculté de Science de Nancy. (V. *Bull.* (4), 1927, t. 41-42, p. 765).

la région IV est de l'ordre de 600° et peut être élevée à 700° en bouchant la fenêtre à l'aide d'un volet mobile. Dans la région III, où l'isolement est complet la température atteint 850° et c'est ici que la combnstion est terminée complètement.

Sur l'extrémité droite du tube est monté un cylindre de cuivre, sur lequel est enroulé un fil de nichrome, permettant de chauffer cette portion à une température de 180° à 230°.

A l'intérieur de cette partie du tube se trouve aux endroits *a* et *b* un peu de fil d'argent et de cuivre. L'espace entre ces deux tampons est rempli de PbO^2 en poudre, qui est mis de telle manière qu'un courant d'oxygène puisse passer facilement. Ce remplissage permet la combustion des substances azotées, sulfurées ou halogénées.

L'extrémité droite du tube est étirée et recourbée vers le haut ; la partie rétrécie traverse un bouchon d'amiante qui sert de fond à un joint à mercure sur lequel vient s'adapter la petite cloche de verre que porte le premier tube absorbeur.

Le tube à combustion et les accessoires de l'appareil (laveur pour l'oxygène, porteur des appareils absorbeurs, ampèremètre et rhéostat) sont montés sur une planche (3).

L'appareil destiné à retenir l'eau IA (*fig.* 2) comprend une boule

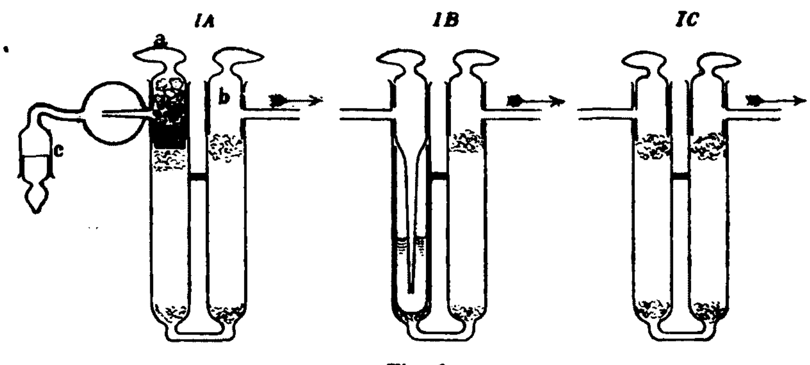


Fig. 2.

où se condense la majeure partie de l'eau, puis un tube en U rempli de $CaCl^2$, qui peut servir pour beaucoup d'analyses si l'on prend la précaution de placer quelques fragments de $CaCl^2$ à l'intérieur du premier robinet (*a*); on renouvelle ce chlorure après quelques combustions.

L'absorption de CO^2 se fait dans l'appareil IB par de la potasse à 50 0/0, puis par de la chaux sodée. On change la solution de KOH après 2 combustions.

Le dernier tube absorbeur IC est rempli : dans la première branche avec de la chaux sodée, dans la seconde avec du $CaCl^2$. Ce

(3) On peut se procurer l'appareil complet chez le Pr dr. F. Brössler. S. A. Zagreb, 27, rue Marovska (Yougoslavie).

tube est destiné à absorber les traces d'eau de CO^2 provenant du tube IB.

Marche de l'opération :

L'appareil étant monté avec ses tubes absorbeurs, on commence par chauffer au moyen d'un courant électrique et on fait passer pendant 15 minutes un courant d'oxygène (100 cc. par minute). Sans arrêter le chauffage ni le courant gazeux on démonte le joint de caoutchouc unissant les tubes absorbeurs. On enlève le tube IA, on essuie soigneusement, avec un peu de coton, les gouttelettes de mercure qui peuvent adhérer au verre (*c*) et on adapte le bouchon rodé. Après 20 minutes les tubes sont tarés pleins d'oxygène, en se servant comme tare d'un tube identique à IC qui compense les perturbations dues à l'humidité de l'atmosphère. On pèse la substance ($0^{gr},1$ à $0^{gr},15$) dans le petit tube spécial, on l'introduit dans la partie restée froide du tube à combustion. On relie alors les appareils absorbeurs. A l'aide de la tige de laiton *z*, on fait avancer le tube à substance C vers la région chauffée, en s'en approchant d'autant moins que la substance est plus volatile. Il faut opérer avec précaution et observer attentivement que la flamme reste pendant toute la combustion à l'intérieur du tube C. Il importe, pour que la combustion soit complète qu'elle soit conduite assez lentement en éloignant ou en rapprochant la substance de la région chauffée suivant les besoins. On termine en introduisant entièrement le tube à substance dans l'élément chauffant IV et en plaçant le volet sur la fenêtre.

A l'orifice du tube à substance on peut placer une spirale de fil de platine, dont l'incandescence indique le début et l'intensité de la combustion.

Quand toute trace de substance a disparu, on sépare les tubes absorbeurs comme au début et l'on reprend leur tare après 20 minutes. Une seconde combustion peut être faite aussitôt après.

En travaillant continuellement pendant 8 heures on peut faire 5 à 10 analyses si l'on dispose de deux garnitures d'appareils absorbeurs.

(Institut de Chimie organique de l'Université de Zagreb, Yougoslavie).

ERRATUM

Tome **43**, page 522, ligne 12, *au lieu de :*

P. F. 147-148°, *lire :* Semicarbazone, P. F. 147-148°.

CENTENAIRE
DE P. SCHUTZENBERGER

La Célébration du Centenaire de P. Schutzenberger, ancien Président de la Société chimique, aura lieu à Paris à la fin de l'année 1929.

Le Congrès de Chimie Industrielle se tenant cette année à Strasbourg, l'Université de cette ville en a profité pour inaugurer un médaillon de Schutzenberger qui lui a été remis par le Comité du Centenaire Schutzenberger.

Après une allocution de M. le Recteur Pfister, M. le Professeur G. Urbain, Président de la Société Chimique de France et Secrétaire général du Comité du Centenaire Schutzenberger, a prononcé le discours suivant :

Monsieur le Président,

Mesdames, Messieurs,

Le Comité du Centenaire de Paul Schutzenberger m'a fait l'honneur de me déléguer, pour rappeler la vie, et glorifier l'œuvre du Maître, dans sa ville natale où nous avons la grande joie de pouvoir aujourd'hui célébrer sa mémoire.

Paul Schutzenberger appartient à cette belle pléiade de Chimistes dont les noms brillent dans les annales de la Science, dont la valeur a contribué à agrandir, à l'étranger, le prestige de la France, et qui sont le juste orgueil de l'Alsace.

Gerhardt, Wurtz, Schutzenberger, Friedel, Haller, Le Bel — je ne cite que les plus grands — ont été les hardis champions de la renaissance de l'atomisme, les ouvriers d'une philosophie nouvelle et définitive de la Science Chimique, les héros d'une lutte de géants où ils triomphèrent d'adversaires tels que Marcelin Berthelot, Frémy, Henri Sainte-Claire Deville, qui, partisans de la doctrine, alors dominante, des équivalents, opposèrent à la théorie atomique la barrière de leur génie, et celle de leur autorité.

Berthelot avait posé les premiers principes de la synthèse des composés organiques. Titre intangible de gloire, auquel je ne risque pas de porter atteinte en disant que la géniale impulsion de Berthelot n'eut pas suffi, quelque puissante qu'elle fût, pour amener la Chimie Organique à ce magnifique degré d'épanouissement qu'elle présente aujourd'hui. Il fallait encore que la phalange des Chimistes alsaciens imposât aux molécules organiques les sévères disciplines qui conviennent à la complication d'une structure qui ne pouvait se manifester qu'à la lumière de la théorie atomique.

A cette œuvre grandiose, SCHUTZENBERGER a puissamment contribué, et par ses recherches personnelles et par son enseignement.

Des Maîtres de son temps, il fut, avec WURTZ, celui dont la pensée claire et l'éloquence persuasive surent attirer les plus nombreux disciples et déterminer les plus irrésistibles vocations.

A l'Ecole de Chimie de Mulhouse, à la Sorbonne, au Collège de France, à l'Ecole de Physique et de Chimie, où il a successivement professé, suivons le Maître, et nous constaterons les traces profondes qu'il a laissées. C'est partout le même souvenir ému et chaleureux. Sa foi ardente dans la Science, qu'il savait montrer puissante et belle, ne pouvait laisser nul auditeur indifférent. SCHUTZENBERGER rayonnait de l'enthousiasme, et toujours il alluma la flamme là où pouvait naître le feu sacré.

Cette partie collective, sociale, de son œuvre, n'eut pas moins de portée que celle, individuelle, que le savant façonna de sa pensée et de ses mains, dans le silence du laboratoire.

L'enseignement d'un tel Maître n'était pas limité, d'ailleurs, à ses leçons. Il se continuait au laboratoire, et se poursuivait encore au delà. SCHUTZENBERGER était pour nous, ses élèves, un vivant exemple. Nous l'admirions, comme on sait admirer quand on a vingt ans ; et les meilleurs ambitionnaient secrètement de l'imiter. Nous savions que, dans la journée, il travaillait au laboratoire, quand il ne professait pas à l'amphithéâtre, et qu'il veillait fort tard dans la nuit, précisant ses idées dans des écrits qui résumaient la Science de son temps.

Nous ne connaissions rien encore de la vie, mais nous sentions que celle de notre Maître était belle, et que la richesse qu'il ambitionnait, la moins accessible de toutes, était celle qui relève de la pensée. Et autant que le Professeur, si près de nous, autant que le savant encore bien lointain, nous aimions l'homme. Naturellement, nous ne disposions à cet égard que d'impressions, mais elles nous étaient commandées par sa physionomie qui reflétait l'intelligence, la bonté et la droiture.

Son regard, sous les paupières tombantes, était direct, toujours bienveillant avec quelque chose d'espiègle qui était le signe de sa finesse d'esprit. Son sourire révélait sa bonhomie et son indulgence. Quand il prenait l'air grave, qu'il s'efforçait de rendre sévère pour rappeler à la raison les galopins que nous étions si volontiers, nous n'avions pas peur du tout, mais nous étions tout de même émus, et un peu honteux à l'idée de lui avoir causé assez de peine pour qu'il cessât de sourire. Nous le respections absolument, parce que nous l'aimions, et qu'il exerçait sur nous un ascendant irrésistible.

L'Ecole de Physique et de Chimie qu'il a organisée, avec le concours de quelques amis alsaciens, à l'image de l'Ecole de Mulhouse, fait autant d'honneur à l'Alsace, qui l'a conçue, qu'à la Ville de Paris, qui l'a fondée.

SCHUTZENBERGER a révélé là de rares qualités d'organisateur, servies par une connaissance parfaite des besoins de la Science, de ceux de l'Industrie, et des exigences de l'Enseignement. Il en a su faire une école modèle. Les directeurs qui lui ont succédé n'ont eu à y apporter que les inévitables modifications de détail qu'impose

le cours du temps. Dans le choix qu'il a fait des premiers Maîtres qui enseignèrent dans cette belle école, SCHUTZENBERGER se montra bon juge et fort perspicace. Il me suffira, à ce sujet, de citer le nom de Pierre CURIE.

Pour animer l'esquisse que je me suis efforcé de tracer avec des lignes sans doute trop générales et trop abstraites, je me permettrai d'ajouter un souvenir personnel.

A l'époque où je terminais mes études à l'Ecole de Physique et de Chimie, j'eus la téméraire idée de tenter mes chances en Sorbonne et de m'y présenter pour la licence. Les épreuves de physique, de chimie et de minéralogie formaient alors un bloc inséparable. Je n'avais jamais franchi les portes de la Sorbonne, et, à l'Ecole de Physique et de Chimie, l'enseignement de la minéralogie n'existait pas encore. Je n'avais donc jamais vu un minéral, et j'appréhendais fort l'épreuve pratique de minéralogie. J'allai demander conseil à SCHUTZENBERGER, qui eut la bonté d'écrire une lettre à l'adresse de mon examinateur. Il avait beaucoup hésité à me remettre la missive, et je voulus la refuser, croyant qu'une démarche, qui ressemblait à une recommandation, lui inspirait au dernier moment quelque répugnance. Mais il m'assura que je me méprenais, qu'ayant oublié son porte-monnaie, il était seulement gêné de ne pas me donner les moyens d'affranchir ma lettre.

O Cher Maître ! Comme ce détail peint bien votre âme simplement généreuse.

Si, comme beaucoup de studieux, SCHUTZENBERGER se montrait un peu timide dans son commerce avec les hommes, il était intrépide, voire téméraire, vis-à-vis des idées et des choses. Très jeune, il révéla cette audace intellectuelle qui est une condition indispensable du génie. Tous les biographes de SCHUTZENBERGER ont insisté sur l'originalité de sa production scientifique. Je voudrais en dégager brièvement le caractère essentiel.

Il semble que l'esprit du Maître se sente toujours à l'étroit dans le cadre des catégories conventionnelles. Les formes classiques lui sont une prison dont constamment il cherche à s'évader.

Son premier grand travail révèle bien ce souci d'affranchissement, cette hardiesse qui le pousse à reculer les limites du possible. Le jeune savant qu'il était alors s'en prend à la catégorie des sels, où les seules substitutions admises étaient celles de radicaux de même signe.

La substitution d'un métal à un autre dans un sel est pour SCHUTZENBERGER une banalité traditionnelle qu'il ne peut considérer comme une loi exclusive de la Nature. Il prouve le bien-fondé de cette manière de voir en substituant des Eléments et des Radicaux électro-négatifs aux métaux des sels. Tel est le sujet de la thèse qu'il soutint en Sorbonne en 1863 : il avait alors 34 ans.

Dans ce travail magistral, il décrit un acétate d'iode, des sulfocyanures de silicium, de phosphore, d'arsenic, un sulfate d'acide hypochloreux et différents sels d'acide acétique.

L'idée que nous nous faisons actuellement des sels est subordonnée à leur comportement vis-à-vis de l'eau, avec laquelle ils doivent être compatibles. Il n'en était pas de même à l'époque de

SCHUTZENBERGER. L'idée de sel était alors plus abstraite. Elle était la base du dualisme généralisé que BERZELIUS avait imposé à la science chimique durant un demi-siècle. Elle dominait encore, dans ce sens, les esprits, en dépit des atteintes que J.-B. DUMAS lui avait ait subir quelque 20 ans auparavant. Mais la théorie des substitutions de DUMAS, qui ne s'embarrassait plus de la contrainte des polarités électriques, ne paraissait valable que dans le seul domaine organique. La chimie minérale restait tributaire de la doctrine berzélienne; et l'audace de SCHUTZENBERGER était grande, alors qu'il n'avait pas encore la double autorité de la situation et de l'âge, de s'attaquer à celle des redoutes du dualisme que tous croyaient inexpugnable.

Si les métalloïdes peuvent se comporter à la manière des métaux, ceux-ci ne peuvent-ils se comporter à la manière des métalloïdes? En particulier, le rôle que joue le carbone dans les composés organiques ne peut-il être rempli par des métaux?

On conçoit ce que des réponses positives à de pareilles questions pouvaient présenter d'intérêt pour l'unité de la Science chimique, car il était devenu clair que la distinction entre la chimie organique et la chimie minérale n'était plus guère qu'une commode convention pédagogique, alors que nul ne croyait plus à l'existence de forces vitales formant entre les deux règnes une barrière infranchissable.

Ainsi, par des façons personnelles de penser, et par des moyens qui convenaient à la forme particulière de son esprit, SCHUTZENBERGER poursuivait le même idéal scientifique que BERTHELOT, idéal qui n'appartenait en propre à aucun homme, ni même à aucune nation, mais qui était l'idéal collectif de la science de cette époque, dans toutes les nations scientifiques.

Dans des circonstances semblables, l'homme de génie est celui qui sait, avec le plus de précision, poser les problèmes et trouver les moyens les plus pratiques de passer de la pensée à l'action. SCHUTZENBERGER, savant d'une modestie parfaite, plus amoureux de science que de gloire, a été dans ses écrits très sobre, trop sobre même de ce genre de considérations qui font les délices des philosophes. A partir des expériences qu'il a décrites et des phénomènes qu'il a découverts, le lecteur qui n'a pas suivi son enseignement ex cathedra a quelque peine à reconstituer ses idées directrices. Mais pour ceux qui se passionnèrent en suivant ses leçons, rien n'est plus aisé que de remonter des faits aux raisons qui les ont suscités et d'établir approximativement les chaînons intermédiaires. Cependant quelque importance que l'on accorde à la raison, il reste à faire à l'intuition une large part.

Ce qui, de ce point de vue, reste mystérieux dans la partie de l'œuvre de SCHUTZENBERGER à laquelle je fais allusion, est le choix du platine comme substitut possible du carbone. Pourquoi le platine, qui, dans toutes les classifications, est toujours placé si loin du carbone? Avec nos idées récentes sur les complexes, sur les raisons thermodynamiques du fourmillement des composés du carbone, des dérivés cobaltiques et de ceux du platine, un rapprochement entre le carbone et le platine s'impose assez naturelle-

ment. Mais à l'époque où SCHUTZENBERGER décrivait les sels et l'amide du platine-carhonyle, les amides et les éthers des acides plato-phosphoreux, on ne connaissait rien de tout cela; et j'ai idée que mon maître répugnait trop à l'empirisme pour avoir abouti, par la voie des aveugles tâtonnements, à ce choix si judicieux du platine. Je me garderai cependant de pénétrer à ce sujet dans le maquis des hypothèses. A défaut de raisons qu'il n'a pas données, je préfère attribuer le succès de ces remarquables découvertes à la puissance de l'intuition créatrice qui, chez les hommes de génie, va toujours de pair avec la raison.

La théorie des Radicaux, dont les théories atomiques alors nouvelles avaient fait dans le domaine de la synthèse organique un usage si judicieux, inspire à SCHUTZENBERGER une idée fort originale, à laquelle il ne semble pas que les Chimistes aient prêté l'attention qu'elle mérite. Cette idée s'enchaîne immédiatement avec les précédentes. Si les métaux et les métalloïdes peuvent mutuellement se remplacer dans les molécules, ils peuvent le faire aussi bien dans les radicaux. SCHUTZENBERGER imagine donc des radicaux composés exclusivement de métaux, et capables ainsi de former des sels à la manière de l'ammonium.

Les radicaux avaient alors la réputation d'être essentiellement non-isolables. SCHUTZENBERGER ne pouvait voir là l'expression d'une véritable loi naturelle — l'on sait combien l'avenir lui a donné raison — et il lui semble qu'un radical composé exclusivement de métaux doit pouvoir exister, sous forme d'alliage défini, à l'état libre.

Il est possible que l'ordre dans lequel je viens d'établir le raisonnement précédent ne soit pas celui de l'enchaînement des idées de SCHUTZENBERGER. Mais sur les idées elles-mêmes, il ne saurait y avoir de doute.

C'est encore avec l'aide du platine qu'il matérialise ces idées nouvelles. Il décrit un alliage de platine et d'étain et quelques-uns de ses sels, puis un sulfocarbure de platine qu'il fait dériver d'un carbure de platine, et de là il passe à des hydramidures et à des carboazotures de silicium.

Sans entrer dans le détail des nombreux mémoires que SCHUTZENBERGER a publiés sur les travaux de chimie minérale que je viens de rappeler, j'ai insisté surtout sur l'originalité de l'esprit du Maître, ce qui m'était nécessaire pour en faire un portrait ressemblant. Mais si ce caractère a fait de lui un savant inimitable, il n'aurait pas suffi pour le mettre au premier rang des chimistes de son temps. Quelque personnelles que soient les recherches précédentes, elles sont manifestement inspirées par la théorie atomique qui faisait alors progresser la chimie à pas de géant. La fécondité de la doctrine ne permettait pas de douter de son exactitude. Dès lors, la chimie tout entière, c'est-à-dire la chimie minérale elle-même, devait se plier aux nouvelles disciplines, et acquérir ainsi une unité qui lui faisait encore défaut.

Voilà l'idée philosophique qui donne aux travaux de SCHUTZENBERGER. dans le domaine minéral, leur véritable relief et qui

assurent à leur auteur une place privilégiée parmi les promoteurs de la Théorie atomique.

D'autre part, SCHUTZENBERGER réagissait de la sorte contre l'inévitable spécialisation dont l'activité des chimistes était menacée, et dont son esprit encyclopédique ne pouvait se satisfaire.

Cet esprit encyclopédique s'est révélé aussi bien dans ses livres que dans ses travaux de laboratoire. Les 7 tomes de son *Traité de Chimie Minérale* témoigne d'une érudition immense. Et chez SCHUTZENBERGER — chose rare et qui mérite d'être soulignée — jamais l'érudition n'étouffe la pensée active et créatrice. Il n'en fait pas un but, mais un moyen d'aborder en Maître n'importe quel sujet, et de passer, sans difficulté, des matières albuminoïdes au terres rares, des hauteurs de la théorie aux détails nécessaires de la technique.

SCHUTZENBERGER a poussé jusqu'au scrupule la conscience professionnelle. Les travaux théoriques dont je me suis efforcé de faire ressortir l'originalité, sont ceux d'un Maître de la Sorbonne et du Collège de France. Mais à l'Ecole de Mulhouse (qui s'est singulièrement honorée en le chargeant de cours à 24 ans) SCHUTZENBERGER, parce qu'il professait la teinture et les matières colorantes, considéra comme un devoir strict d'orienter ses recherches de laboratoires sur les mêmes questions.

La tournure théorique de son esprit, loin de nuire à ses qualités de technicien, sut en rehausser la valeur. L'originalité et l'audace s'alliaient chez lui à cet esprit de méthode sans lequel nul ne peut aborder avec fruit les sujets complexes qui exigent des travaux de longue haleine. Ses investigations portent sur tous les produits tinctoriaux alors en usage. Il analyse et traite les matières premières dont il extrait, à l'état pur, les principes colorants. De l'outremer, il passe aux graines de Perse. La garance, l'alizarine, la cochenille, la purpurine, l'indoline, la lutéoline, l'isatine, l'indigotine, objets de ses recherches, lui doivent d'avoir grossi leur histoire de progrès dont plusieurs sont d'importantes découvertes. Il en enrichit l'industrie, sans se préoccuper de s'en enrichir lui-même. Grâce à lui l'industrie tinctoriale, dont Mulhouse est le centre, se développe et atteint un degré remarquable de prospérité. Celle-ci s'étend en surface, déborde les limites de l'Alsace, et se répand en France, à l'étranger, partout où existent, ou se créent, des exploitations industrielles pour la teinture et l'impression.

SCHUTZENBERGER, savant pur de haute lignée, fut le type parfait du chimiste industriel.

Il réalisa en sa personne cette alliance de la science et de l'industrie qui a tant de peine à s'acclimater chez nous sans subordonner l'une à l'autre. Il savait ce que l'industrie peut devoir à la science, et ce que la science peut devoir à l'industrie. Il les savait également grandes, l'une dans le domaine économique, l'autre dans le domaine intellectuel, et il ne se préoccupa pas, à leur sujet, de préséances. Il tenait pour conventionnelle et illusoire la distinction que fait entre elles la pédante manie des classifications rigides et des distinctions tranchées.

Au cours de ses recherches sur les produits tinctoriaux, l'exalta-

tion des propriétés réductrices de l'acide sulfureux, en présence du zinc métallique avait fixé et retenu son attention. Le fait était bien connu des praticiens, mais l'interprétation simpliste qu'on en donnait ne pouvait le satisfaire. Il doute que l'hydrogène naissant ajoute purement et simplement ses effets à celui de l'acide sulfureux. Il se rend compte, par une longue suite de recherches terminées à la Sorbonne, qu'une telle manière de voir est inadmissible et, d'observations en observations, d'expériences en expériences, il conclut à l'existence d'une nouvelle classe de réducteurs particulièrement actifs, spécialement précieux pour la préparation et l'industrie des matières colorantes. Finalement il isole l'acide hydrosulfureux et les hydrosulfites.

Il n'était pas banal, et il était hautement intéressant, de découvrir un nouvel acide oxygéné du soufre. Les composés oxygénés du soufre avaient été l'objet de tant de recherches, par tant de chercheurs, parmi lesquels on comptait tant de chimistes éminents, que l'on considérait le sujet comme épuisé. La découverte de Schutzenberger ne pouvait manquer d'être retentissante. Elle intéressait aussi bien les milieux purement scientifiques que les milieux industriels. La notoriété de Schutzenberger en fut brusquement et justement accrue. Désormais son nom se trouvera dans tous les manuels de chimie. Paul Schutzenberger, audacieux, original, voire romantique, figurera désormais parmi les Classiques. Quel savant sut se montrer sons des aspects si divers et être grand? Quel homme sut être plus modeste et assurer à son nom une aussi certaine pérennité?

Mais Schutzenberger n'a pas encore donné sa mesure. Désormais il s'attaquera aux grands et déconcertants problèmes qui se sont présentés jusqu'alors comme des défis à l'analyse. A l'époque où l'effort des chimistes est orienté vers la synthèse, Schutzenberger, rebelle à l'entraînement général, fera presque exclusivement œuvre d'analyste.

Des matières cellulosiques, amidon, germes et autres hydrates de carbone de ce genre, qui, dans le règne végétal occupent une place privilégiée, on ne connaissait guère que la composition élémentaire. Le Maître en révèle les multiples fonctions alcooliques en en décrivant les éthers. C'était ouvrir un des grands chapitres de la chimie organique et de la chimie biologique.

Cependant ce travail est bientôt éclipsé par l'étude des matières albuminoïdes.

L'insuccès des tentatives faites jusqu'alors pour pénétrer le mystère des substances de ce groupe ne pouvait arrêter Schutzenberger. Les albuminoïdes, prépondérants dans la cellule, sont le substratum de la vie : c'est là ce qui l'intéresse. Rien de plus tentant que de pénétrer les secrets de cette chimie vitale, que de déterminer la structure de ces lourdes molécules, mécanismes atomiques des plus complexes, dont il rêve de démonter les rouages, pièce à pièce, par des moyens assez doux pour ne défigurer aucune d'elles.

Les précurseurs de Schutzenberger n'ont pas su trouver l'outil délicat propre à désarticuler sans dommages les organes molécu-

laires de ces fragiles édifices. Des réactions trop brutales ont produit l'effet d'un obus dans une maison de verre. Elles ont tout brisé, sans laisser nulle trace de l'architecture primitive.

SCHUTZENBERGER se montre plus circonspect. Il s'inquiète de l'outil qui convient à un tel ouvrage, et il sait le trouver. On n'ignorait pas que les alcalis, soude ou potasse, décomposent brutalement les albuminoïdes. Il montre que la baryte, réactif incomparablement plus doux, les dédouble sans en massacrer les parties. Il établit la nature de ce dédoublement qui résulte d'une hydratation simple. Alors que l'albuminoïde se montre rebelle à la cristallisation, ses produits de dédoublement par la baryte cristallisent. Dès lors ils peuvent être isolés et identifiés.

Dans chaque cas, SCHUTZENBERGER trouve de la sorte une *urée*, une *oxamide*, une *acétamide*, et deux corps azotés dont l'un est une *glucoprotéine-α*, et l'autre toujours moins abondant, une substance protéique en C^{17} susceptible de se transformer elle-même en *glucoprotéine-β*, en acides *protéique* et *hydroprotéique*. A leur tour, les glucoprotéines sont susceptibles de se scinder en *leucines* et en *leucéines*.

D'autre part, sous l'action du zinc, l'acide hydroprotéique donne le *dihydropyrrol*, en même temps que de l'hydrogène et du gaz carbonique.

Ainsi, par une série de désintégrations successives, dont le mécanisme est simple et clair, SCHUTZENBERGER aboutit à des produits dont il établit, ou connaît déjà, la constitution. Dès lors, pour fixer la structure de l'albuminoïde primitive, il ne reste plus guère qu'à concevoir des déshydratations convenables entre les termes successifs de cette analyse, c'est-à-dire à souder ceux-ci par des N et des NH à des CO et des C^2O^2.

Qu'il est facile aujourd'hui de tracer en quatre phrases les grandes lignes du travail immense de SCHUTZENBERGER sur la structure des albumines! Il faut être chimiste averti pour se rendre compte du temps et des efforts que représentent ces quelques aphorismes. C'est là le sort et la marque même du génie. Ce qui est surprenant et admirable, c'est que SCHUTZENBERGER n'ait mis que seize années pour mener à bien un travail de cette envergure, et qu'il ait réussi si complètement là où tant de chimistes de talent avaient échoué.

Le travail sur les albuminoïdes, chapitre capital de la chimie organique, et fondamental de la chimie biologique, est le suprême titre de gloire du Maître incomparable que fut SCHUTZENBERGR.

Il a dès lors atteint ce stade où l'attention du penseur ne sait plus se fixer que sur les plus hauts sommets. C'est sur les principes mêmes de notre science chimique que s'exerce son esprit d'analyse. Son rationalisme ne peut plus se satisfaire du caractère pragmatique de la définition qu'a donnée LAVOISIER du Corps simple. Si l'élément est terme ultime de l'analyse, il ne saurait être qu'une vérité relative dépendant des contingences expérimentales de l'époque. Ce que nous appelons élément n'est pas nécessairement une espèce, mais peut être un genre d'espèces, assez voisines les unes des autres pour que l'analyse actuelle soit impuissante à

les séparer. On a dit que SCHUTZENBERGER considérait les poids atomiques comme variables. C'était donner à sa pensée une forme équivoque, incompatible avec la précision de son esprit. Il n'est pas douteux qu'il ait toujours considéré le poids d'un atome comme invariable. Il a pensé seulement que l'on donnait probablement le même nom à des atomes distincts. En d'autres termes, il avait conçu l'isotopie avant la lettre.

S'il s'adressa aux Terres rares pour justifier cette idée peut-être prématurée, mais certainement juste, c'est que la phase que traversait l'histoire de ces éléments était, à cet égard, particulièrement suggestive.

L'illustre NILSON avait, avec KRUSS, vu varier l'intensité relative des raies d'absorption de chacun des éléments qui, dans ce groupe, avaient reçu un nom. Le non moins illustre CROOKES avait vu varier à l'extrême les raies de phosphorescence cathodique qu'il qu'il avait attribuées tant à l'yttrium qu'au samarium. Les alphabets latin et grec ne disposaient plus d'assez de lettres pour désigner les divers éléments dont on avait cru reconnaître l'existence; et les Terres rares paraissaient, dans le monde des éléments chimiques, ce qu'est la voie lactée dans celui des étoiles.

D'autre part, une étude critique des mesures de poids atomiques de STAS, lesquelles faisaient autorité à cette époque, avait conduit HENRICHS à douter de la valeur absolue de constantes qui variaient de façon continue en fonction de la quantité de matière mise en œuvre dans les déterminations.

Bien d'autres arguments plaidaient alors en faveur de l'idée que SCHUTZENBERGER s'était faite des éléments chimiques, idée foncièrement juste d'ailleurs, mais qui devait être établie plus récemment par de tout autres voies.

SCHUTZENBERGER ne fit qu'amorcer, avec BOUDOUARD, le travail sur les terres rares que lui avaient suggéré ses idées sur les atomes. La mort arrêta trop tôt ces recherches. Ses conclusions n'auraient pu différer de celles qui, aujourd'hui, sont universellement admises.

Je viens de rappeler de façon bien sommaire les principales recherches expérimentales du Maître.

Je m'accuse d'avoir cédé au désir de chercher l'homme à travers son œuvre, et de n'avoir indiqué, de si nombreux et de si beaux travaux, que les lignes générales et les points culminants.

Je dois dire encore quelques mots de l'écrivain. L'œuvre littéraire de SCHUTZENBERGER reflète un esprit encyclopédique, déjà exceptionnel à son époque. Elle marque les étapes de l'évolution d'une pensée qui constamment s'élargit et s'élève.

Ses premiers livres traitent de questions spéciales qu'il avait personnellement approfondies. Son *Traité des Matières colorantes* résume les recherches et l'enseignement qu'il fit à l'Ecole de Chimie de Mulhouse. Son *Traité des Fermentations* n'est certainement pas étranger aux préoccupations de sa prime jeunesse, alors que sa curiosité et son imagination étaient mises en éveil par la fermentation des moûts de la brasserie familiale. Ces deux livres, où les qualités du technicien rehaussent celles du savant, restent des

modèles qui pourront être complétés, mais non pas surpassés. Ils laissent prévoir ce que sera le *Traité de Chimie générale*, en sept volumes in-octavo, auquel SCHUTZENBERGER consacra les veilles de sa maturité. Ce traité, monument unique d'érudition chimique, fixe de façon saisissante un moment décisif de notre science. C'est aussi un testament où le Maître a exposé ses idées personnelles, que le temps ne lui permettait plus de réaliser lui-même, et dont il a abandonné le développement à ses successeurs. Telles sont ses idées sur le fractionnement des valences, dont des travaux récents nous renvoient de temps à autre l'écho dans toutes les langues scientifiques.

Le *Traité de Chimie* de SCHUTZENBERGER n'est comparable qu'à un seul : celui de LAVOISIER. Durant un siècle, tous les traités de chimie successivement publiés ont reproduit, en le complétant plns ou moins, le traité du glorieux fondateur de la Chimie moderne. Tous, sauf celui de MENDELEEFF, et celui de SCHUTZENBERGER.

SCHUTZENBERGER ne pouvait imiter personne. Le plan de son traité de chimie lui appartient en propre. Il rompt avec la tradition séculaire des trop commodes monographies, pour y substituer l'étude comparative des fonctions qu'il transpose de la chimie organique moderne à la chimie tout entière. Et l'ouvrage se termine par un exposé vivant et enthousiaste des théories naissantes de la chimie physique dont l'auteur avait compris, en dépit de son grand âge, et l'importance et l'avenir.

Il est impossible d'imaginer une existence plus belle, mieux remplie, plus sereine. La vie de SCHUTZENBERGER fut celle d'un savant de génie, d'un professeur d'un talent exceptionnel, d'un travailleur infatigable, d'un homme absolument modeste, juste, généreux, bon, et animé d'un patriotisme éclairé.

Sa gloire est de celles dont peuvent, à bon droit, s'enorgueillir, non seulement l'Alsace et la France, mais encore l'humanité tout entière.

G. URBAIN.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 13 JUILLET 1928.

Présidence de M. G. Bertrand, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

M. Velyco Nicolitch, Dr Orsini F. Nicola, Pierre Montagne, André Paulin, Huau Shu-Yin.

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. le prof. L. Ruzicka, Laboratoire de Chimie organique de l'Université Rijks, à Utrecht (Hollande), présenté par MM. Urbain et Fourneau.

M. Jean Calvet, licencié ès sciences, présenté par M. Matignon et Mlle Marchal.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Recherches sur le citronnellol et le rhodinol, thèse de doctorat de M. J. Dœuvre.

Problèmes et calculs de Chimie générale, de R. Hocart (*Editeur* : Gauthier-Villars et Cie).

Impurities in metals, their influence on structure and properties, de C. J. Smithells (*Editeur* : Chapman et Hall, Londres).

Le Comité de la « Fondation van't Hoff » nous prie d'insérer ce qui suit :

Conformément aux statuts de la « Fondation van't Hoff », créée le 28 juin 1913, les renseignements suivants sont portés à la connaissance du public.

Cette fondation, établie à Amsterdam et gérée par l'Académie royale des Sciences, a pour but d'allouer, tous les ans avant le 1er mars, sur les revenus de son capital, des subventions aux travailleurs dans le domaine de la chimie pure et appliquée. Ceux qui désirent concourir pour une subvention sont priés d'adresser leur demande à la Commission chargée de classer les demandes et d'accorder les subventions.

Cette commission est actuellement composée comme suit : A. F. Holleman, président; F. M. Jaeger; A. Smits; J. P. Wibaut, secrétaire. Elle peut s'adjoindre, pour la durée d'une année, encore d'autres membres, pour l'aider dans l'appréciation des demandes.

Les noms de ceux à qui une subvention sera accordée, seront publiés. Ils sont priés de présenter quelques exemplaires de leur travail à la Commission. Pour le reste ils sont absolument libres de choisir le mode et le lieu de la publication de leurs recherches, pourvu qu'il soit mentionné qu'elles ont été faites avec l'appui de la « Fondation van't Hoff ».

Les sommes disponibles en 1929 sont d'environ douze cents florins. Les demandes devront être adressées, sous pli recommandé, à : Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen ; bestemd voor de Commissie van bet « van't Hoff-fonds », Trippenhuis, Kloveniersburgwal, Amsterdam; elles devront être reçues avant le 1er novembre 1928. La commission tient à être renseignée à fond sur les titres que le demandeur peut faire valoir à une subvention et sur le but auquel celle-ci est destinée; le montant de la somme demandée devra être indiqué formellement.

Sur les quinites.

MM. L. Palfray et B. Rothstein se sont proposé la séparation des quinites *cis* et *trans* obtenues à l'état de mélange par hydrogénation catalytique sous pression de l'hydroquinone. Le procédé le plus pratique consiste à utiliser la différence de solubilité des deux isomères dans l'acétone, mais en ayant soin d'éviter par essorage centrifuge une évaporation rapide qui ne manquerait pas de changer fortement la concentration.

Ils ont pu ainsi aborder l'étude des isomères purs : points de fusion, entraînement à la vapeur, sublimation, solubilité, etc.

En particulier, ils ont étudié les points de fusion de mélanges synthétiques des deux isomères. ils ont ainsi obtenu une courbe très curieuse d'où on peut ensuite déduire la composition d'un mélange fondant à une température déterminée.

La solubilité dans l'acétone pure, dans l'acétone ordinaire, permet ensuite d'employer les volumes de solvant les plus appropriés à la séparation.

Les quinites *cis* et *trans* fournissent chacune une phényluréthane fondant respectivement à 188 et 262°.

En possession des isomères purs les auteurs ont préparé et étudié divers dérivés, éthers-sels, halogénures, etc., dont le détail sera publié ultérieurement.

Relativement au dosage de ces halogénures des difficultés inattendues se sont présentées. M. Palfray et Mlle Denise Sontag ont reconnu que la dichloroquinite *cis* ne pouvait pas être dosée par la méthode de Stepanow, même en employant l'alcool amylique comme l'ont proposé Favrel et Bucher, pas plus qu'avec l'alcool butylique dont l'utilisation était étudiée par M. Palfray et Mlle Sontag au moment où parut la note de Favrel et Bucher. La méthode de Baubigny-Chavanne donna au contraire, le résultat

cherché. En revanche, dans le cas des dérivés bromés, une autre difficulté se présente dans l'application de cette méthode et que ses auteurs ne signalent pas : c'est une perte plus ou moins grande de brome. Les auteurs ont cherché les moyens de l'éviter. Il faut, pour cela, n'employer l'agent réducteur des hypohalogénures (sulfite ou bisulfite) qu'en très léger excès et introduire la solution titrée de NO^3Ag avant d'aciduler par NO^3H. Des détails seront publiés ultérieurement.

Sur les courbes d'absorption ultra-violette de l'eugénol et de l'isoeugénol.

M[me] Ramart, au nom de M. Jean Savard expose ce qui suit :

Les courbes d'absorption de l'eugénol et de l'isoeugénol présentent les caractéristiques suivantes :

1° *Eugénol.* — Une bande A, très individualisée, qui, abstraction faite de la première partie irrégulièrement ascendante, s'étend sur une largeur de 400 Å environ (2500 à 2900) ; une deuxième bande B, plus intense, de 2500 à 2200, immédiatement raccordée vers l'ultra-violet avec une troisième bande C dont nous ne pouvons suivre que le début sans déterminer le maximum.

2° *Isoeugénol.* — Les bandes A, B, C, caractérisent également la courbe de l'isoeugénol, mais avec les modifications suivantes : le maximum de la 1[re] bande A s'est déplacé vers le rouge de 100 à 120 Å, sans que son ordonnée se soit sensiblement modifiée. Il n'est suivi que d'un minimum très peu accusé. Le maximum de la bande B est exalté et déplacé vers le rouge de 280 Å. La bande B est très intense, très large, très individualisée. Elle est suivie d'un minimum très marqué qui est le point de départ de la troisième bande C dont le maximum, comme dans le cas précédent ne saurait être fixé. Cette bande C s'est déplacée vers le rouge de 100 Å environ, sans que l'on puisse dire si son maximum participe à ce mouvement.

D'après leurs positions il paraît vraisemblable d'attribuer la bande A à la fonction phénol-éther de phénol [M. P. Steiner a montré le peu d'influence exercé par la méthylation de la fonction phénol, *C. R.*, t. **176**, p. 744, 1923], et la bande B à la liaison éthylénique ou benzénique.

Si nous comparons les courbes des eugénols avec celle du vératrol, ces courbes sont semblables. Celles de l'eugénol et du vératrol sont même presque confondues.

L'introduction du groupe allylé est donc sans influence sensible sur le spectre du vératrol. La liaison éthylénique nouvelle et tranucléaire en β-γ du noyau ne peut être caractérisée spectrographiquement.

Mais au contraire, l'introduction du groupement propénylé, c.-à-d. d'une double liaison conjuguée d'une liaison benzénique (position α-β du noyau), déplace tout le spectre vers le rouge. Ce déplace-

ment est maximum pour la bande éthylénique, minimum pour la bande phénolique.

	Maximum A			Maximum B		
	$\frac{1}{\lambda}$	log Σ	λ	$\frac{1}{\lambda}$	log Σ	λ
Eugénol........	35650	3,570	2807	43700	3,870	2288
Isoeugénol......	34200	3,590	2925	39000	4,180	2565

(Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Zurich.)

SÉANCE DU VENDREDI 28 JUILLET 1928.

Présidence de M. DELÉPINE.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres titulaires :

MM. L. RUZICKA, Jean CALVET.

Sont présentés et nommés membres titulaires :

M. Pasquale di BELLA, pharmacien de 1re classe, 22, boulevard Saad Zaghoul à Alexandrie (Egypte), présenté par MM. A. DESGREZ et L. LESCŒUR.

M. Georges C. ANAWATI, pharmacien de 1re classe, ingénieur-chimiste E. C. I. L., 8, rue Trieste, Alexandrie, présenté par MM. SEYEWETZ et L. MEUNIER.

M. Jean FLURER, ingénieur-chimiste, docteur ès sciences, à Rohrbach-lès-Bitche (Moselle), présenté par MM. VAVON et GUNTZ.

M. Jean COURNOT, chef de laboratoire au Conservatoire des Arts et Métiers, présenté par MM. G. CHARPY et G. DARZENS.

Un pli cacheté (n° 491) a été déposé par M. P. BRUN à la date du 15 juillet 1928.

M. G. BERTRAND rend compte des fêtes qui ont eu lieu à Darmstadt à l'occasion de l'inauguration de la maison natale de Justus LIEBIG et il lit devant la Société Chimique de France le texte de l'adresse présentée au nom de la Fédération nationale des Sociétés Chimiques françaises et de la Société chimique de France, ainsi que le texte du toast prononcé au banquet au nom des délégués étrangers.

Adresse présentée par M. le professeur Gabriel Bertrand au nom de la Fédération nationale des Sociétés Chimiques et de la Société Chimique de France.

Entretenir le culte de ceux qui se sont révélés comme des Maîtres et dont l'œuvre a été profitable à l'humanité n'est pas seulement payer à leur mémoire un juste tribut de reconnaissance, c'est aussi exalter leur exemple et engendrer, par là, de nouvelles et utiles vocations.

Les chimistes allemands et avec eux les chimistes du monde entier l'ont compris en venant inaugurer, d'une manière solennelle, la maison dans laquelle naquit Justus Liebig.

L'œuvre de ce savant illustre a été immense par l'étendue et par la portée ; il a transformé la chimie, l'agriculture et la physiologie; il a éclairé d'un magnifique éclat le domaine de la philosophie naturelle; il a mis à la disposition des hommes des ressources insoupçonnées de bien-être.

En un demi-siècle, c'est-à-dire depuis l'année 1823 où il a publié son premier travail sur l'acide fulminique, exécuté dans le laboratoire de Quesneville à Paris, jusqu'à sa mort, survenue à Munich en 1873, Liebig a conçu et réalisé, avec une rare maîtrise, une suite ininterrompue de remarquables découvertes, théoriques ou pratiques; il a perfectionné l'analyse élémentaire, modifié d'une façon décisive la notion des radicaux, établi sur des expériences nombreuses celle des acides polybasiques; il a fondé à Giessen un laboratoire d'enseignement d'où est sortie une légion de chimistes célèbres; il a créé des industries; il a édifié, enfin, sur des bases originales et solides, ces admirables monuments scientifiques et littéraires que sont ses ouvrages fondamentaux et ses lettres sur les applications de la chimie à l'agriculture. à la physiologie et à la pathologie.

Comme Président de la Fédération nationale des Sociétés chimiques de mon pays et comme délégué de la Société chimique de France, j'apporte à la mémoire immortelle de Liebig et à celle de son inséparable ami et collaborateur Wöhler qui réalisa, il y a juste un siècle, la première synthèse d'un principe organique naturel, le témoignage d'admiration et de reconnaissance des chimistes français.

Toast prononcé par M. le Professeur Gabriel Bertrand au nom des délégués étrangers.

Au nom des délégués étrangers qui se sont joints aujourd'hui à leurs collègues allemands pour honorer la mémoire immortelle de Liebig et de Wöhler, j'ai l'agréable mission de remercier le Comité de la Maison de Liebig de son aimable invitation et de sa cordiale réception.

De bons rapports ont existé depuis longtemps entre les chimistes allemands et les chimistes étrangers. Ils étaient particulièrement actifs à l'époque de Liebig et de Wöhler, comme on en trouve la preuve dans leur correspondance.

J'ai la bonne fortune de posséder une vingtaine de lettres adressées par ces illustres chimistes à Gaultier de Claubry, à Gay-Lussac, à Graham, à Pelouze, à Barresvill, etc. La plupart sont empreintes de marques d'amitié, plusieurs même de touchante affection. C'est ainsi qu'on peut lire, non sans une certaine émotion, à la fin de lettres de Liebig à son cher Pelouze : « Je t'aime de toutes mes forces », ou bien « Je t'aime et je t'embrasse ».

Mais il n'y a pas que des chimistes sur la terre et, plus d'une fois, les bonnes relations que je viens d'évoquer ont eu à subir de terribles épreuves. On alléguera peut-être qu'entraînés par les artifices de la civilisation moderne certains ont simplement rempli ce qui paraissait alors le devoir. Mais qui n'aperçoit aujourd'hui qu'il y a pour l'intelligence humaine des efforts plus utiles à accomplir que ceux de s'entre-déchirer?

Est-ce que, par exemple, tous les hommes de science, à quelque pays et à quelque discipline qu'ils appartiennent, ne devraient pas déjà s'associer pour mettre à l'étude dans un but d'intérêt général, l'exploitation rationnelle du globe?

L'avenir de l'humanité me semble être dans cette direction. Lorsqu'elle y sera engagée, prenant modèle des peuples qui, autrefois divisés sont maintenant unis, elle formera une vaste fédération universelle; au lieu de s'enlizer dans un système de concurrence et de dissension lamentables, elle s'appliquera à tirer le parti le plus fructueux, le plus économique des ressources de la Nature.

Il me serait facile de développer ce thème: je le livre pour aujourd'hui à vos méditations, je vous laisse imaginer, notamment, la grandeur du rôle qui reviendra aux chimistes, l'importance et l'intimité des rapports qui les uniront. Confondus dans la recherche d'un même idéal, innombrables deviendront alors ceux d'entre eux qui, échangeant leurs idées avec des collègues pourront écrire en terminant leurs lettres, comme Liebig à Pelouze : « Je t'aime de toutes mes forces et je t'embrasse. »

Au nom des délégués étrangers, je lève mon verre au développement de la Chimie pure ou appliquée, suivant les leçons de Liebig, à l'industrie, à l'agriculture et à la physiologie, je bois au rapprochement de tous les chimistes et au succès de leurs efforts pour arriver à l'entente des peuples et à la paix universelle.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 15 JUIN 1928.

Présidence de M. FLORENCE, *vice-président.*

MM. A. MOREL et P. SISLEY poursuivant leurs recherches sur la fibroïne traitée par l'acide nitreux ont étudié l'action des réducteurs sur la fibroïne diazotée dans le but de préparer l'aminofibroïne.

Le protochlorure d'étain acide et l'hydrosulfite de soude décolorent à chaud la fibroïne diazotée. L'hydrosulfite de soude donne les meilleurs résultats car il peut être facilement éliminé par des rinçages convenables.

La soie ainsi traitée donne à l'analyse sensiblement la même teneur en azote que la fibroïne non traitée, 18,5 contre 18,3 0/0.

Le traitement par l'hydrosulfite de soude de la soie traitée par l'acide nitrique nitreux (soie nitrée de Leo Vignon et Sisley) donne aussi une aminofibroïne dont la teneur en azote est sensiblement la même 18,6-18,7 0/0.

Ces résultats s'expliquent aisément si l'on se rapporte aux expériences directes faites sur la tyrosine qui ont montré que l'acide azoteux fixait une chaîne diazoïque en ortho par rapport à l'OH phénolique en même temps qu'une partie de l'azote aminé aliphatique était éliminé en donnant un dérivé diazoïque de l'acide paraoxyphényllactique.

L'aminofibroïne se différencie essentiellement de la fibroïne par le fait qu'elle se diazote très facilement en quelques minutes alors que la diazotation de la fibroïne exige un temps très long (18 à 24 heures) et un excès d'acide nitreux.

Les propriétés tinctoriales de l'aminofibroïne, ne sont pas modifiées en ce qui concerne l'affinité pour les colorants acides et les colorants substantifs mais son pouvoir tinctorial pour les colorants basiques est très fortement exalté.

SÉANCE DU 6 JUILLET 1928.

Présidence de M. FLORENCE, *vice-président.*

Nouvelles contributions à l'étude de la constitution des protides.

MM. A. MOREL, P. PRECEPTIS et A. GALY décrivent le mode d'obtention sous la forme de tablettes monocliniques, se prêtant à des déterminations cristallographiques et les caractéristiques cristallines de la combinaison de l'acide picrique avec la glyeylglycine : $C^6H^2(NOH^2)^3OH$, NH^2-CH^2-CO-NH-CH^2-COOH, dont la constitution se différencie nettement de la combinaison de l'acide picrique avec le glycocolle, qui, celle-ci, est un monopicrate diglycinique ainsi que l'avaient signalé Levene et van Slyke.

MM. A. MOREL et P. PRECEPTIS ont étudié les actions réciproques de l'acide picrique et de la cycloglycyl-glycine :

1° *en milieu acide*, c.-à-d. dans la solution aqueuse des 2 corps en proportions équimoléculaires. Après ébullition et concentration de cette solution, ils ont obtenu des cristaux de picrate de glycylglycine, identique à ceux décrits ci-dessus, et dont la formation indique que la fixation du colorant sur le peptide ne s'effectue pas, dans ce cas, suivant le type d'une combinaison moléculaire, mais

bien par salification d'un groupement aminé, auquel une hydrolyse du noyau 2.5-dioxopipérazinique a donné naissance.

2° *en milieu de faible alcalinité*, c.-à-d. dans les conditions de la réaction picrosodique d'Abderhalden et Komm, que ceux-ci, étendant des constatations de Sasaki, ont montré être donnée par les cyclopeptides. MM. A. Morel et Preceptis ont eu recours comme alcali à l'eau de baryte, qui peut être éliminée sous la forme de sulfate.

La concentration de la solution rouge leur a donné des cristaux, plus ou moins colorés en rouge ou en brun, de picrate de glycylglycine et un dépôt d'une substance rouge qu'ils ont pu examiner de plus près, parce que cette matière donne une combinaison barytique peu soluble, qui en permet l'isolement.

Par l'analyse élémentaire, par l'absence de diazoréaction de Derrien, par la constatation des propriétés tinctoriales sur le coton non mordancé et de la précipitabilité des combinaisons avec les métaux lourds, ils ont pu y mettre en évidence les caractères des *composés azoxyques*.

La production de ceux-ci est à rapprocher de celle qu'ont récemment observée MM. A. Seyewetz et D. Mounier sur les colorants nitrés fixés sur le coton et exposés aux rayons ultra violets et aussi de celle qui se fait dans la réaction de Jaffé de la créatinine, qui, comme les noyaux 2.5-dioxopipéraziniques, renferme un carbonyle, susceptible de faire partie d'un groupement énolique. Elle peut donc avoir une valeur, ainsi que l'ont soutenu Abderhalden et Komm, pour confirmer les autres preuves de l'existence de ces noyaux dans les protides.

MM. Ch. Porcher, A. Morel et A. Siméon ont appliqué la méthode de Blanchetière à la recherche de la présence possible des noyaux 2.5-dioxopipéraziniques dans la caséine. Ils ont trouvé que la proportion centésimale par rapport à l'azote total solubilisé de l'*azote non carbaminé* a été après une hydrolyse à 170° avec de l'acide à 2 0/0 d'HCl de 27,4 après 6 heures avec 20 fois le poids d'acide, de 28,3 après 4 heures avec 20 fois le poids d'acide et de 40 après 4 heures avec 12 fois le poids d'acide : résultats qui sont à rapprocher de ceux obtenus antérieurement par MM. A. Morel et A. Siméon dans le cas de la fibrine de sang de bœuf.

Sur quelques propriétés des carbures acétyléniques.

MM. Grignard et Lapayre ont étudié quelques propriétés des carbures du type $R-C\equiv C-CH^2-CH=CH^2$.

Le groupement CH^2 central est un groupement acide : *a*) avec le sodium en milieu xylénique il se produit un dégagement d'H correspondant à 85 0/0 de la théorie pour un H acide. *b*) Avec C^2H^5MgBr les résultats sont les suivants : 1° en solution éthérée le volume de C^2H^6 dégagé est 50 0/0 du volume théorique pour un H acide, avec un chauffage d'un quart d'heure; 2° en solution benzénique : 93 0/0 du volume théorique pour un H acide, température de chauffage 70°; 3° en solution dans l'oxyde d'amyle, à 140°, le

dégagement correspond à 87 0/0 du volume théorique pour 2 H acides.

Le carbure $C^6H^5-C\equiv C-CH^2-C\equiv C-C^6H^5$ donne les résultats suivants : 1° en milieu éthérée, le volume de C^2H^6 dégagé est égal à 95 0/0 du volume théorique pour un H acide, 2° en milieu benzénique, 92 0/0 du volume théorique pour 2 H acides.

Ces essais montrent l'influence de la température sur l'acidité et l'influence plus marquée sur cette acidité de la seconde triple liaison par rapport à la double liaison.

Par action de l'amidure de sodium en milieu benzénique sur l'allylphénylacétylène les auteurs ont effectué la *transposition de la triple liaison*. Après un chauffage de deux heures il a été obtenu un carbure bouillant sensiblement au même point ($Eb_{20} = 105-106°$) que le carbure initial, mais un dosage par l'argent indique 28 0/0 de carbure vrai.

Le même essai en milieu toluénique, vers 110°, avec une durée de chauffage de 8 heures donne 32 0/0 de carbure vrai. *Oxydation du monomagnésien de l'acétylène*. Les auteurs ont trouvé de l'acide acétique et l'ont dosé (Rt 23 0/0). La réaction a donc lieu comme pour les oxydations d'autres carbures acétyléniques signalées dans une communication précédente :

$$HC\equiv CMgBr + O \rightarrow HC\equiv COMgBr$$

$$HC\equiv COMgBr + H^2O \rightarrow H^2C{=}CO \rightarrow H^3C-COOH$$

Les auteurs ont étudié l'*action du soufre sur le dimagnésien de l'acétylène*, par analogie avec celle de l'oxygène. Le chauffage a été de 50 heures en milieu éthéré; après les traitements habituels, puis action du toluène, de l'alcool et de l'acide acétique à 50 0/0 (pour éliminer entièrement la magnésie) il a été isolé une poudre noire contenant de 66 à 72 0/0 de soufre.

Ce produit résiste partiellement à la calcination, il contient des traces de magnésie apparaissant seulement à la calcination et qui n'ont pas pu être éliminées par un traitement acide sur le produit initial, même par HCl. Cette substance noire est insoluble dans les solvants usuels ainsi qae dans HCl concentré et bouillant, elle est partiellement soluble dans NO^3H concentré en donnant une liqueur brune et un résidu blanc.

Les auteurs supposent que ce corps est constitué par un mélange de sulfures de carbone solides. Ils en poursuivent l'étude.

Sur le monomagnésien de l'acétylène

MM. Grignard, Lapayre et Tchéou Faki signalent l'obtention du monomagnésien de l'acétylène.

Les essais ont été effectués de trois manières différentes :

1° Par l'action de C^2H^2, sous une pression de 1/2 kg., sur C^6H^5MgBr au fur et à mesure de la réaction de formation. La durée de l'absorption est de 4 heures. Le rendement calculé après action d'un halogénure d'alcoyle est de 50 0 0.

2° Par un essai identique, mais en faisant agir C^2H^2 sous pression sur le diamagnésien déjà formé. La réaction est :

$$BrMgC{\equiv}CMgBr + HC{\equiv}CH \rightarrow 2HC{\equiv}CMgBr$$

La durée est de 4 heures et le rendement atteint 80 0/0.

3° Par l'action de C^2H^2, sous la même pression, sur le dimagnésien préparé en milieu éthéré à partir de C^2H^5MgBr et maintenu à — 10°. Durée 40 minutes, rendement 80 0/0.

Ce dernier procédé est rapide et présente une solubilité entière du magnésien dans l'éther.

Au moyen du monomagnésien de l'acétylène les auteurs ont préparé : l'acide propiolique (Eb. = 143-145°) ; l'hexine vrai (Eb. = 70-71°) ; le phénylpropine vrai, $Eb_{16} = 71\text{-}72°$, $n_D^{13} = 1{,}5348$, $D_4^{13} = 0{,}931$, Rm. calculée 38,1, trouvée : 38,7 ; l'allylacétylène $CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}C{\equiv}CH$, Bb. = 41-42°, $n_D^{21} = 1{,}3653$, $D_{0}^{21} = 0{,}777$, Rm. calculée : 19,03, trouvée 22,9 exaltation : 2,87 ; à côté de ce dernier corps, il a été trouvé entre 120-125° une faible portion précipitant abondamment e réactif argentlque et constituée probablement par l'allyl-3-allylacétylène.

D'une communication privée de M. Lespieau il résulte que dans son laboratoire, en faisant réagir les halogénures d'allyle sur l'acétylène monosodé, au sein de l'ammoniac liquide, on a obtenu : avec un faible rendement l'allylacétylène encore impur, comme produit principal l'allyl-3-allylacétylène et enfin une faible quantité diallyl-3.3-allylacétylène. Ces résultats témoignent de l'acidité du CH^2 central dans l'allylacétylène, propriété déjà mise en évidence ar MM Grignard et Lapayre dans la communication précédente.

M. Cerchez, au nom de M. Locquin et au sien, expose les résultats que leur ont fourni la condensation de l'aminomaionate d'éthyle avec les dérivés halogénés.

Par action de l'iodure d'isobutyle, et des bromures d'allyle et de benzyle on obtient avec des rendements d'environ 50 0/0 des éthers substitués sur le carbone central. A savoir :

1° *L'isobutylaminomalonate d'éthyle* Eb. = 136° sous 14 mm. ; R. M. trouvée 59.91 ; calculée 59.75, l'*urée* fond à 194°, la *phénylurée* à 128°, et la *diamide* à 153°.

2° L'*allylaminomalonate d'éthyle*, Eb. = 132-133° sous 15 mm. ; R. M. trouvée 55.00 : calculée 54.67, l'*urée* fond à 174°, la *phénylurée* à 114°.

3° *Benzylaminomalonate d'éthyle*, non distillable, mais caractérisable par l'*urée*, P. F. 234° et une diamide P. F. 156°.

Ces différents éthers saponifiés par l'eau surchauffée fournissent dans d'excellentes conditions les acides α-aminés correspondants, c'est-à-dire, la *leucine*, l'acide *α-aminoallylacétique* et la phénylalanine dont c'est ainsi un rapide moyen de synthèse.

Par action des *chlorures d'acide* sur l'aminomaionate d'éthyle sodé ou mieux en présence de pyridine, on obtient les dérivés acylés à l'azote tels que l'*acétylaminomalonate d'éthyle*, P. F. 96°,

l'*isobutyryl*, P. F. 73°, l'*isovaléryl*, P. F. 49°, le *pélargonyl*, P. F. 66°; et le *benzoyl*, F. 61°.

En particulier, le phosgène conduit à un tétra-éther :

$$CO\begin{cases} NH-CH\begin{cases}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{cases}\\ NH-CH\begin{cases}COOC^2H^5\\COOC^2H^5\end{cases}\end{cases}$$

P. F. 167°, qui, saponifié par l'ébullition avec HCl à 10 0/0, se transforme *en acide hydantoïne-N-acétique* :

$$CO\begin{cases} NH-CH^2 \\ \quad\quad\; | \\ N-CO \\ \;\backslash \\ \;\; CH^2-COOH\end{cases}$$

P. F. 195°. Cet acide est facilement éthérifiable, son *éther éthylique* fond à 120°, et par contact avec une solution aqueuse sursaturée de NH^3 il donne aisément l'*amide* qui fond vers 230° avec décomposition.

Cette étude est poursuivie.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU JEUDI 5 JUILLET 1928.

Présidence de M. DERRIEN, *président*.

Dosage de très petites quantités de nickel dans les sels de cobalt, et de très petites quantités de cobalt dans les sels de nickel.

MM. MASSOL et DAUBIAN-DELISLE exposent que le dosage de très petites quantités de nickel dans les sels de cobalt et de cobalt dans les sels de nickel présente de réelles difficultés. De nombreuses méthodes ont été indiquées, nous avons essayé la plupart d'entre elles et nous nous sommes arrêtés à celles qui nous ont donné les meilleurs résultats : précipitation du cobalt à l'état de cobaltinitrite de potassium, précipitation du nickel à l'état de combinaison avec la diméthylglyoxime, en prenant les précautions que nous allons indiquer.

A. *Séparation du nickel.* — Au cours de nos nombreuses expériences, nous avons constaté que le nitrite cobalti-potassique entraîne de petites quantités de nickel. Nous avons été peu à peu

amenés à prendre les précautions suivantes : 1° il faut éviter une trop grande concentration de la dissolution, et un trop grand excès de nitrite de potassium; 2° il faut éviter une trop grande acidité et il est préférable d'aciduler avec l'acide acétique cristallisable; 3° les lavages du précipité sont faits avec une dissolution à 20 puis à 5 0/0 de nitrite de potassium acidulé avec de l'acide acétique (les nitrites du commerce sont fortement alcalins et précipitent le nickel).

Les eaux-mères et les eaux de lavage réunies additionnées de nitrite de potassium solides, acidulées par l'acide acétique cristallisable donnent un deuxième précipité de cobalto-nitrite. — Il vaut mieux ne pas chercher à précipiter absolument tout le cobalt, la petite quantité qui peut rester après les deux précipitations ne gêne généralement pas le dosage du nickel.

Dans ces conditions tout le nickel se trouve dans les eaux-mères et les eaux de lavage. Pour nous débarrasser du grand excès de nitrites et autres sels de potassium nous diluons et ajoutons un léger excès de potasse caustique. En chauffant progressivement jusqu'à l'ébullition il se forme un léger précipité vert jaunâtre, qui est recueilli sur un filtre sans plis, lavé à l'eau distillée bouillante et dissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique au dixième. On évapore à siccité pour chasser l'excès d'acide, on reprend par une petite quantité d'eau, on ajoute 1 ou 2 cc. de solution alcoolique de diméthylglyoxime à 1 0/0 et s'il est nécessaire goutte à goutte de l'ammoniaque diluée; il se forme rapidement un beau précipité rouge vif de nickel-diméthylglyoxime.

Ce précipité lavé et séché à 110° renferme le cinquième de son poids de nickel ($p + 0,201 = Ni$). Pour de très petites quantités. nous avons comparé le volume du précipité obtenu avec une série de tubes dans lesquels nous avons précipité dans les mêmes conditions de $0^{mgr},05$ à $0^{mg},5$ de Ni métal. en formant une gamme de 5 en 5 centièmes de milligramme.

Nous avons ainsi trouvé et dosé le nickel dans tous les sels de cobalt *purs* qui nous ont été fournis par les divers laboratoires de chimie, et notamment dans un sulfate de cobalt cristallisé étiqueté *pur exempt de nickel* dans lequel nous avons trouvé 1,6 p. de Ni pour 100 p. de Co soit $0^{gr},37$ de Ni pour 100 gr. de sel.

B. *Séparation et dosage du cobalt.* — Lorsque l'on précipite le nickel par la diméthylglyoxime en présence d'une notable quantité de cobalt, le liquide prend une coloration brun foncé et le précipité de nickel-diméthylglyoxime présente une teinte rouge brun plus ou moins foncée qui ne s'éclaircit pas par les lavages à l'eau bouillante, c'est que du cobalt a été entraîné.

Dans ce cas, après de multiples essais nous nous sommes arrêtés à la méthode suivante, assez longue mais qui nous a permis de séparer complètement le cobalt.

La combinaison nickel-diméthylglyoxime est incinérée pour détruire la matière organique, le résidu noir est repris par l'eau régale (la dissolution est longue et il faut traiter à plusieurs reprises), on évapore à siccité pour chasser l'excès d'acide, on reprend par l'eau distillée, on précipite à chaud par un léger excès

de potasse caustique; le précipité recueilli et lavé est redissous dans l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité, on reprend par l'eau et on précipite à nouveau par la diméthylglyoxime. Le précipité est alors d'un beau rouge, et le cobalt se trouve entièrement dans les eaux-mères et les eaux de lavage des deux opérations précédentes.

Toutes ces eaux-mères et eaux de lavage réunies sont précipitées par un excès de potasse caustique, l'hydrate cobaltique séparé est lavé et redissous dans l'acide chlorhydrique. Cette dissolution est évaporée à siccité pour chasser l'excès d'acide, on reprend par l'eau distillée et l'on porte à un volume connu.

Le dosage du cobalt est fait par la méthode colorimétrique, à l'aide d'une série de perles au borax préparées toujours avec le même poids de ce sel et colorées avec des quantités de cobalt variant de $0^{mgr},01$ à $0^{mgr},05$ de cobalt métal, par cinq millièmes de milligrammes.

Nous avons pu ainsi doser quelques millièmes de cobalt dans divers sels de nickel.

Action du radium sur les sels de nickel et de cobalt.

MM. Massol et Daubian-Delisle exposent ce qui suit :

Le nickel et le cobalt sont deux métaux très semblables au point de vue chimique, leurs poids atomiques sont très voisins, leur séparation très difficile, et on les trouve toujours ensemble aussi bien dans les minéraux que dans les végétaux et les animaux.

Il pouvait donc paraître intéressant de rechercher si l'action du radium pouvait provoquer quelque transformation.

Ne disposant que de $0^{gr},1$ de bromure de radium impur (activité 10.000) l'expérience devait être de longue durée.

L'un de nous avait entrepris ces expériences le 28 août 1913. Le petit tube scellé renfermant le radium avait été plongé dans 6 cc. de solution contenant $0^{gr},100$ de sulfate de nickel crist. — Cette dissolution avait été effectuée dans un tube à essai, et ce dernier placé dans une éprouvette à pied en cristal.

Le radium étant en tube de verre scellé, le sel de nickel se trouvait soumis seulement à l'action des rayons β et γ. L'expérience a été poursuivie jusqu'au 22 mars 1922 (8 ans 7 mois), à ce moment l'éprouvette en cristal avait pris une jolie teinte violette assez intense.

Nous avons alors analysé le sel radioactivé comparativement et simultanément avec une quantité égale du même sel non radioactivé et nous avons dosé le cobalt avec les précautions indiquées par nous précédemment.

Nous avons trouvé pour les 100 mgr. de sel (qui contenaient $20^{mgr},29$ de nickel) les quantités suivantes de cobalt :

Sel primitif....................	$0^{mgr},439$
Sel radioactivé..................	$0^{mgr},263$
Cobalt en moins	$0^{mgr},176$

Nous avons renouvelé la même expérience avec une solution de chlorure de cobalt crist. $0^{gr},500$ dissous dans 10 cc. eau dist. (contenant $124^{mgr},9$ de cobalt) mis en présence du même tube de bromure de radium du 12 décembre 1922 au 20 mai 1928 (5 ans, 5 mois).

Le dosage du nickel a donné les résultats suivants :

Sel primitif	$0^{mgr},166$
Sec radioactivé	$0^{mgr},300$
Nickel en plus	$0^{mgr},134$

Nous ne pouvons évidemment tirer de conclusion de ces deux expériences isolées, mais dont les résultats sont cependant concordants; dans la 1re nous trouvons du cobalt en moins, et dans la 2e du nickel en plus.

C'est cette concordance qu'il nous a paru intéressant de signaler; on ne pourrait parler de transmutation possible du cobalt en nickel que si ces expériences étaient renouvelées et confirmées. Elles sont malheureusement de fort longue durée, et pour obtenir des différences plus appréciables et des résultats plus certains il faudrait disposer d'une plus grande quantité de sel de radium.

M. Fonzès-Diacon a expertisé un fromage de Roquefort double crème qui lui a paru ne mériter aucune de ces deux dénominations.

En effet, le Décret du 25 mars 1924 portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 5 août 1905 sur la répression des fraudes en ce qui concerne le commerce du lait et des produits de la laiterie mentionne que la dénomination de « fromage double crème » est réservée aux fromages renfermant au moins 60 grammes de matière grasse pour 100 grammes de fromage supposé sec.

Or, le dosage du beurre dans ce fromage supposé sec ne s'élève qu'à 43 gr. 0/0.

D'autre part, la dénomination de Roquefort est réservée aux fromages de pur lait de brebis, préparés suivant les *méthodes locales* et affinés dans les caves de Roquefort.

Ces méthodes comportent deux raclages des formes produisant un produit secondaire, très inférieur, qui sous le nom de *reboibu* est consommé dans la région.

Or, le fabricant du « Roquefort double crème » a reconnu que ce fromage était obtenu en mélangeant des débris de forme de Roquefort avec la deuxième raclure des fromages; cette manipulation n'étant fort heureusement pas d'un usage courant me paraît devoir faire perdre à ce produit de qualité si inférieure le droit à la dénomination de Roquefort.

MM. E. Derrien et Ch. Benoit, utilisant la facile formation d'uroporphyrine zincique et les modifications spectrométriques et fluoroscopiques qui l'accompagnent (*Bull. Soc. Chim.*, 1928, t. **43**,

p. 521) montrent que l'*uroporphyrine prend du zinc au venin de cobra* (très rapidement en solution ammoniacale, plus lentement en solution bicarbonatée sodique).

Il y a là une expérience de cours (projection des modifications dn spectre d'absorption et démonstrations fluoroscopiques faites comparativement avec petite quantité de venin d'une part et centième de milligramme de zinc d'autre part) pour illustrer les beaux travaux de Delezenne sur la biologie du zinc.

Il y a là aussi le point de départ de recherches concernan. 1° l'influence possible des porphyrines sur la toxicité des venins zincifères; 2° une explication partielle probable de la plus grande résistance de certains homéothermes nocturnes à métabolisme porphyrinogène plus ou moins notable (chevêche, hérisson, lérot, etc.).

Sur la solubilité du sulfure de cadmium dans l'acide chlorhydrique.

M. Auméras expose les résultats de son étude. La méthode chimique simple et rapide qu'il a antérieurement utilisée avec succès dans le cas de l'oxalate et du fluorure de calcium l'a conduit une fois de plus, par ce nouvel exemple, à des conclusions en accord avec la théorie ionique et la loi d'action des masses. Le cas nouvellement étudié était délicat, car l'acide faible engendré par dissolution (l'acide sulfhydrique) étant volatil et oxydable, l'écueil résidait non seulement dans la difficulté d'opérer sur une liqueur d'hydrogène sulfuré gardant rigoureusement son titre, mais encore dans l'oxydation partielle par l'air, au cours de la dissolution, de l'acide sulfhydrique formé. L'auteur est parvenu à éliminer ces deux causes d'erreur en réalisant ses déterminations en atmosphère d'azote. D'une série d'essais effectués en faisant varier les facteurs qui régissent cet équilibre, il résulte que la solubilité du sulfure de cadmium dans l'acide chlorhydrique peut être représentée, en milieu dilué et à la température de 16°, par l'équation d'équilibre :

$$(HCl) = 970\sqrt{(H^2S)(CdCl^2)}$$

(HCl), (H^2S) et $(CdCl^2)$ représentant les concentrations totales en acide chlorhydrique, hydrogène sulfuré et chlorure de cadmium. Cette équation a été établie dans l'hypothèse d'une dissociation complète en solution étendue de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cadmium, elle montre que dans les conditions des expériences réalisées, l'acide sulfhydrique ne subit pratiquement qu'une seule dissociation suivant le premier stade :

$$H^2S \rightleftarrows \overset{-}{HS} + \overset{+}{H}$$

M. Auméras signale que la précédente étude peut fournir d'utiles renseignements *sur l'état d'ionisation des solutions d'hydrogène sulfuré.*

Un calcul simple montre, qu'entre les constantes des différents équilibres :

$$(\overset{++}{Cd})(\overset{--}{S}) = P = \text{produit de solubilité}$$

$$(\overset{+}{H}) = A(\overset{-}{HS})(\overset{++}{Cd})$$

$$(\overset{+}{H})^2 = B(H^2S)(\overset{++}{Cd})$$

$$(\overset{-}{HS})(\overset{+}{H}) = C(H^2S)$$

$$(\overset{--}{S})(\overset{+}{H}) = D(\overset{-}{HS})$$

il existe les relations :

$$P \times A = D \quad \text{et} \quad A \times C = B$$

Ainsi il suffit de connaître trois des constantes d'équilibre, ces constantes n'étant pas prises toutes trois dans la même équation, pour pouvoir calculer les deux autres.

Dans les hypothèses déjà mentionnées, la valeur de la constante B est connue ;

$$B = (970)^2 = 940.000$$

mais le produit de solubilité du sulfure de cadmium déduit de la solubilité de ce sel dans l'eau ne concorde pas avec les conclusions de l'ensemble du travail de M. Auméras, il s'ensuit qu'en solution aqueuse diluée le sulfure de cadmium doit se dissocier suivant :

$$CdS + H^2O \rightleftarrows Cd\overset{+}{O}H + \overset{-}{HS}$$

et non pas, comme on serait tenté de le croire, suivant :

$$CdS \rightleftarrows \overset{++}{Cd} + \overset{--}{S}$$

Ces considérations théoriques sont vérifiées non seulement par les expériences de l'auteur, mais encore par les résultats trouvés par d'autres chercheurs.

En effet, MM. Bruner et Zawadzki ont utilisé un intéressant travail de Bodländer montrant que l'on peut calculer le produit de solubilité P des électrolytes à partir de leur chaleur de formation et des potentiels électrolytiques de leurs ions.

La formule de Bodländer appliquée dans le cas du sulfure de cadmium conduit, à 18°, à la valeur :

$$P = 3{,}6.10^{-29}$$

Connaissant B, P et la première constante de dissociation C de l'acide sulfhydrique déterminée à 18° soit par Walker et Cormack ($5{,}7.10^{-8}$), soit par Auerbach ($9{,}1.10^{-8}$) on peut déduire la valeur de la deuxième constante de dissociation D de cet acide.

On trouve ainsi :

$$D_1 = 0{,}59.10^{-15} \quad \text{et } D_2 = 0{,}37.10^{-15}$$

au lieu de :

$$D = 1{,}2.10^{-15}$$

valeur obtenue, à 25°, par J. Knox, par des mesures électriques et l'hypothèse de l'existence d'un complexe du mercure dans les solutions de sulfure mercurique dans le sulfure de sodium.

On retrouve donc, sinon la constante de Knox, du moins une constante du même ordre de grandeur.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse).

SÉANCE DU VENDREDI 22 JUIN 1928.

Sur les propriétés de quelques sels de glucinium.

M. Flatt expose ce qui suit :

Les sels de Gl du type GlX^2 ($X =$ anion monovalent) ont des points de fusion particulièrement bas et sont relativement volatils. D'autre part ils sont très solubles même dans des solvants organiques. Les forces de cohésion dans les cristaux de GlX^2 sont par conséquent faibles.

La cohésion des sels cristallisés provient de l'attraction électrostatique des constituants (cations et anions). On peut se demander pourquoi la cohésion des sels du type GlX^2 est si faible.

La forme la plus probable de la molécule de GlX^2 est l'arrangement des 3 atomes sur une droite ; le $Gl^{\cdot\cdot}$ se trouve au milieu de la molécule, qui prend la forme X–Gl–X. Cette forme de molécule crée un champ électrique autour d'elle dans un sens tel que d'autres cations $Gl^{\cdot\cdot}$ sont attirés dans le voisinage de la prolongation de l'axe X–Gl–X et que les anions sont attirés au voisinage du plan perpendiculaire à cet axe et passant par le centre de $Gl^{\cdot\cdot}$. Les forces d'attraction entre les molécules de GlX^2 dépendent de l'intensité du champ dans ces zones d'attraction.

Sous l'action des charges positives du $Gl^{\cdot\cdot}$ les anions X' sont fortement polarisés, c'est-à-dire que le centre de gravité des charges négatives se déplace du centre de l'ion vers le $Gl^{\cdot\cdot}$, tandis que le centre de gravité des charges positives de X' s'éloigne de $Gl^{\cdot\cdot}$. Par cette polarisation l'intensité du champ électrique autour de la molécule est fortement diminuée, ce qui correspond à un affaiblissement des forces d'attraction entre les différentes molécules de GlX^2 dans les cristaux de ce sel.

La cohésion dans les cristaux de GlX^2 est par conséquent faible et il n'est pas surprenant que le corps soit relativement volatil, possède un point de fusion relativement bas et soit même soluble dans des solvants organiques.

Sur les acyl-halogènes.

MM. M. Battegay et L. Denivelle poursuivent l'étude que l'un d'eux avait faite avec M. W. Kern sur le chlorure trichlorométhane sulfonique (CCl^3SO^2Cl) (*Bull. Soc. chim.*, t. **39**, p. 34, 1927).

Les caractères spéciaux de cet acyl-halogène, qui le distinguent des chlorures d'acides habituels, avaient été interprétés par l'hypothèse d'une capacité affinitaire limitée, dont le radical CCl^3 serait doué, à l'égard de groupes non-saturés, tels que les restes SO^2H, CO^2H, SO^2Cl, COCl, etc. Le voisinage direct de ces groupes avec le radical CCl^3 communiquerait à leur atome de C ou de S, d'une part, la facilité de se libérer sous forme de CO^2 ou de SO^2 et, d'autre part, l'énergie de fixer plus solidement l'atome de Cl qui est d'habitude très mobile.

Afin d'étayer cette hypothèse sur d'autres faits expérimentaux, la nouvelle étude comprend, dans cet ordre d'idées, l'examen d'autres chlorures d'acides appropriés.

Les auteurs se sont adressés à des radicaux benzéniques qui, du fait de leurs groupements substituants paraissent également doués, dans leur union avec certains atomes ou groupes d'atomes, d'une capacité affinitaire restreinte. Ceci est nettement le cas p. ex. pour les radicaux :

NO^2, NO^2, NO^2 (trinitrophényle) — Cl, Cl, Cl (trichlorophényle) — Br, Br, Br (tribromophényle)

Le rapprochement de ces radicaux avec les deux groupes CCl^3 et $C(C^6H^5)^3$, peut être justifié par l'allure chimique très ressemblante des dérivés correspondants.

La similitude de ces composés dans les réactions chimiques est particulièrement évidente lorsqu'on compare les chlorures d'acides suivants :

CCl^3-COCl, $(C^6H^5)^3$=C-COCl, $C^6H^2X^3$-COCl (X en 2, 4, 6)

ou X = NO^2, Cl ou Br

En appliquant, par conséquent, l'hypothèse de la capacité affinitaire limitée, p. ex. aux chlorures des acides trichloro- et tribromobenzènesulfoniques, il était à prévoir que ces acylhalogènes se comporteraient comme le chlorure trichlorométhanesulfonique. Cette prévision a été pleinement confirmée par l'expérience.

Quelques réactions du nitroprussiate de sodium.

MM. Perret et Gislen exposent ce qui suit :

On trouve dans la littérature (*J. chem. Soc.*, t. **117**, p. 821), la

›scription d'un sel du nitroprussiate avec l'hexaméthylènetétra-ine de formule :

$$Na^2[Fe(CN)^5NO],2(CH^2)^6N^4,11H^2O$$

Nous avons observé qu'il est également possible d'obtenir dans même système binaire un sel très stable et assez peu solubie de ·rmule :

$$Na^2[Fe(CN)^5],6(CH^2)^6N^4,6H^2O$$

A l'état hydraté il se présente sous forme de cristaux rouge un et à l'état déshydraté il devient pulvérulent en passant à la loration jaune clair.

La constitution a été établie par le dosage direct de ses compo-ınts :

1° Dosage de l'hexaméthylènetétramine par hydrolyse avec $^2SO^4$ dilué et oxydation par l'iode de l'aldéhyde formique libérée;

2° Dosage du fer sous forme de sesquioxyde et dosage ultérieur ı permanganate.

3° Dosage de l'azote total.

D'autre part nous avons étudié la solution aqueuse de cette com-naison au spectrophotomètre et mesuré le coefficient d'absorp-›n au commencement du bleu. Nous avons constaté que le pou-›ir absorbant de la solution aqueuse du complexe ne dépend que : la teneur en nitroprussiate.

Pour une concentration égale en nitroprussiate le pouvoir absor-ınt de cette solution est le même que celui d'une solution sans :xaméthylènetétramine.

Par la combinaison avec l'hexaméthylènetétramine il ne se pro-ıit pas de modification sensible du spectre d'absorption ultra-›let de la solution de nitroprussiate jusque vers 2500 unités A.

Par contre on a constaté qu'au point de vue de ses propriétés otochimiques le nicroprussiate était considérablement stabilisé r l'hexaméthylènetétramine. Cependant cet effet ne s'étend pas cas des solutions bleues obtenues par action des sulfures alca-s sur le nitroprussiate.

Sur la décomposition du bisulfite-formaldéhyde de sodium.

MM. Lichtenberger et Hug ont répété les travaux de Ledbury et ylor (*Journ. Soc. Chem. Ind.*. t, **45**, p. 85 T, 1926), sur la décom-sition du bisulfite-formaldéhyde de sodium en vue de la régéné-ion de la formaldéhyde qui y est contenue; ils confirment les ultats de ces auteurs quant à l'emploi de l'acide sulfurique ou carbonate de soude comme agents de dissociation : les rende-nts de récupération sont très faibles, et ne dépassent pas, dans meilleures conditions, 40 0/0 de la formaldéhyde présente.

'emploi d'une série d'autres acides ou bases, minéraux ou orga-nes, ou de sels acides ou basiques, ne donne pas de meilleurs ultats. Par contre, la dissociation du bisulfite-formaldéhyde de lium par le nitrite de sodium, selon le procédé appliqué à l'iso-é aldéhyde par Freundler et Bunel (*C. R.*, t. **132**, p. 1338, 190[illegible]

donne de façon régulière un rendement de régénération de 70 0/0. Il a été également mis en évidence que la décomposition passe par le terme intermédiaire : nitrile-sulfonate de sodium.

Une explication simple des faits est donnée, en admettant pour le bisulfite-formaldéhyde de sodium la structure oxyméthanesulfonate : $OH-CH^2-SO^2-OH$, récemment préconisée par Raschig (*Lieb. Ann.*, t. **448**, p. 265, 1925.

Sur les tranformations du soufre liquide.

MM. Mondain-Monval et Schneider exposent les résultats de leurs recherches sur la transformation du soufre liquide en soufre visqueux à la température de 160°. Ils ont étudié la variation de l'indice de réfraction du soufre liquide en fonction de la température. De 120 à 160°, cet indice d'ailleurs considérable diminue légèrement. De 160 à 163° il remonte brusquement et croît ensuite avec l'élévation de la température jusqu'au voisinage de 200°. Les auteurs ont étudié parallèlement au dilatomètre la dilatation du soufre liquide en fonction de la température. La courbe obtenue présente également une cassure très nette et une importante modification du coefficient de dilatation au voisinage de 160°. D'autre part, en dissolvant dans le soufre liquide des proportions croissantes de substances organiques sans réaction chimique, on déplace le point de transformation vers les hautes températures. Les mesures ont été exécutées par viscosimétrie. En dissolvant dans le soufre du triphénylméthane, les auteurs ont même pu déplacer la transformation jusqu'à 220°, ce qui, dans le cas étudié, correspond à une limite, le mélange homogène jusque-là se séparant en deux couches.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement au *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 98. — Autoxydation et action antioxygène (XXX). L'autoxydation et la polymérisation du chloral: l'action de la lumière; par MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Gérard BERCHET.

(7.5.1928.)

Parmi les aldéhydes sur lesquelles il nous a semblé particulièrement intéressant d'étudier l'action antioxygène, notre attention a été de bonne heure attirée sur le chloral CCl^3-CHO, en raison de sa nature et de ses propriétés spéciales : présence d'un groupe trihalogéné à coté du groupement fonctionnel aldéhydique, formation d'un hydrate stable, dédoublement par les alcalis, etc...

En pratiquant les essais témoins (sur le chloral pur, sans catalyseur), comme nous le faisons d'habitude (dans des tubes manométriques), nous avons constaté que le cbloral, en s'autoxydant, se décompose en donnant des corps gazeux, de telle sorte que la pression finale dans l'appareil, au lieu d'être moindre qu'au début (par suite de l'absorption de l'oxygène), est plus grande, et en général même beaucoup plus grande. Nous avons été conduits ainsi à examiner tout d'abord ce phénomène en lui-même. Nous espérions d'ailleurs recueillir quelques renseignements sur le mécanisme de la polymérisation spontanée du chloral en métachloral, qu'on remarque dans les flacons renfermant le produit commercial. Sans faire de l'étude approfondie de l'action de l'oxygène sur le chloral l'objet principal de nos recherches, nous avons néanmoins exécuté plusieurs séries d'expériences, qui apportent une première contribution à cette question presque entièrement nouvelle de l'autoxydation du cbloral.

Notre travail comprend ainsi deux parties bien distinctes :

1° Recherches sur l'autoxydation du chloral, qui font l'objet du présent mémoire;

2° Recherches sur l'autoxydation du chloral en présence de divers catalyseurs d'autoxydation, qui vont être exposées dans le mémoire suivant.

I. — Recherches sur l'autoxydation du chloral.

A notre connaissance, le fait de l'attaque du chloral *anhydre* par l'oxygène n'avait pas encore été mentionné, bien que la réaction, comme on le verra par la suite, soit particulièrement nette. Par contre, nous devons rappeler les recherches de N. Schoorl et L. M. Van der Berg sur la décomposition de l'hydrate de chloral sous l'influence de la lumière et de l'air (1), et celles de M. N. Mittra et N. R. Dhar sur l'oxydation de l'hydrate de chloral par l'oxygène eu présence de sulfite disodique (2). Et nous signalerons également, comme ayant quelques rapports avec le même sujet, celles de G. Lemoiue relatives à l'action de la lumière solaire sur le chloral anhydre (3).

Nos expériences ont porté principalement sur le chloral anhydre, et accessoirement sur l'hydrate de chloral. Elles ont eu lieu à la lumière solaire, à la lumière artificielle (lampe électrique), et aussi à l'obscurité. Nous avons enfin, à titre comparatif, fait agir la lumière solaire sur le chloral en l'absence d'oxygène.

Préparation de la matière première.

Il est superflu de remarquer que le chloral destiné à nos essais levait naturellement être débarrassé de toute impureté susceptible

(1) *Pharmac. Weekblad*, 1916, t. **43**, p. 42 (d'après *Zentralblatt*).
(2) *Bull. Soc. chim.* 1923 (4), t. **34**, p. 1508.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1881, t. **36**, p. 194; *C. R.*, 1881, t. **93**, p. 514.

de jouer un rôle dans les réactions. D'après Byasson (4), des traces d'acide sulfurique, impossibles à éliminer par des distillations fractionnées, suffisent à provoquer sa polymérisation en métachloral. Au lieu de traiter le chloral anhydre par la baryte caustique pulvérisée, comme il l'indique, nous avons préféré passer par le métachloral, corps solide insoluble, donc facile à laver et à obtenir pur, qui régénère le chloral par simple chauffage.

On obtient aisément le métachloral en traitant le chloral anhydre du commerce (les échantillons un peu vieux en contiennent déjà de notables quantités) par 5 à 6 fois son poids d'acide sulfurique. Au bout de quelques jours, la majeure partie du chloral est transformée en gros grumeaux blancs agglomérés. On décante l'acide, on pile les grumeaux au mortier, et on lave la poudre obtenue jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide. Le produit est finalement séché dans le vide.

Il faut noter que le métachloral renferme toujours des traces d'hydrate de chloral, reconnaissable à son odeur caractéristique. Le fait est probablement dû à ce que, même à la température ordinaire, le métachloral possède une certaine tension de dissociation; or, le chloral libre est extrêmement avide d'eau, et il doit s'hydrater immédiatement au contact de la vapeur d'eau atmosphérique.

Du métachloral on régénère aisément le chloral libre en chauffant le produit à 180-200°; il se dépolymérise, et le chloral anhydre distille, laissant seulement un faible résidu noirâtre. Au cours de cette distillation l'hydrate de chloral, présent en petites quantités et qui bout à la même température que le chloral anhydre (en se dissociant, comme on sait), se solidifie dans le réfrigérant (il fond à 58°). Bien qu'il soit légèrement soluble dans le chloral anhydre, sa présence n'offre aucun inconvénient, car, ainsi que nous le décrirons plus loin, nous avons toujours pour nos essais distillé le chloral à froid sous le vide d'une trompe à mercure; or, la tension de vapeur de l'hydrate de chloral est à la température ordinaire de beaucoup inférieure à celle du chloral anhydre, et celui-ci distille alors seul, ce dont on peut d'ailleurs s'apercevoir quand on distille le chloral simplement sous le vide d'une trompe à eau : l'hydrate de chloral reste dans le ballon, et l'on n'en aperçoit aucune trace solidifiée dans le réfrigérant.

Quant à l'hydrate de chloral, nous le préparions en versant sur du chloral anhydre refroidi la quantité théorique d'eau distillée. Les cristaux obtenus, bien blancs et à odeur caractéristique, fondaient à 57°.

Technique expérimentale.

I. — Soit d'abord le cas du chloral anhydre.

Après de nombreux essais, nous avons pu mettre en œuvre un mode opératoire relativement simple.

Un récipient A (*fig.* 1), de la forme « condenseur », de 100 cc. à 120 cc. de capacité, est traversé par un tube recourbé en bec BS, auquel est soudée une ampoule I, munie d'un robinet R, graduée

(4) *C. R.*, 1880, t. 91, p. 1071.

en tiers de centimètres cubes et contenant du chlorai anhydre (purifié et bien purgé d'air). La tubulure latérale C est étirée en une pointe fine fragile (l'usage en sera expliquée plus loin). Elle porte

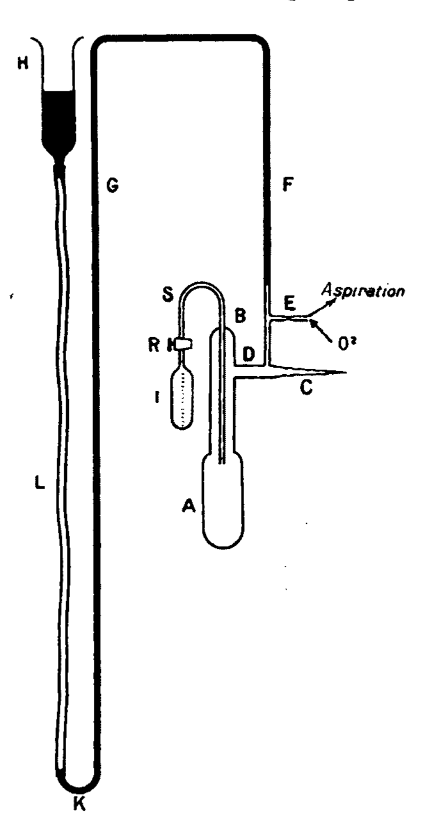


Fig. 1.

un tube vertical D, lui-même muni d'une tubulure E, laquelle est reliée à une canalisation donnant accès, grâce à un jeu de robinets, soit à une trompe à mercure, soit à un réservoir d'oxygène pur (préparé par décomposition du permanganate de potassium sous l'action de la chaleur). D se prolonge par un long tube F, de très petit diamètre, qui fait communiquer l'appareil avec un tube manométrique G recourbé en K et rattaché au réservoir à mercure H par un bon tube de caoutchouc à vide L (*). A part ce dernier l'appareil est tout entier en verre soudé, et, grâce au dispositif adopté,

(*) Pensant que des réactions imprévues pourraient peut-être produire du chlore libre, qui se fixerait sur le mercure, nous avions jugé prudent de choisir presque capillaire le tube F, pour ralentir le plus possible la diffusion du gaz.

les gaz ou vapeurs qui y seront enfermés ne pourront jamais venir au contact du joint de caoutchouc.

On avait introduit le chloral dans l'ampoule I avant de la souder en S, en opérant de la manière suivante. Le robinet R étant ouvert, on fait le vide à la trompe à eau, on ferme le robinet, on plonge l'extrémité du tube de l'ampoule dans un récipient contenant du chloral (anhydre, purifié comme il a été dit plus haut), et l'on ouvre le robinet; le chloral est aspiré dans l'ampoule; on referme R. Pour purger d'air le chloral, on met le tube de l'ampoule en communication avec une trompe à eau, on chauffe légèrement (au bain-marie) l'ampoule, on ouvre R et le referme après quelques secondes, et l'on agite violemment, l'ampoule étant autant que possible maintenue dans le bain-marie. On recommence de même à aspirer puis à agiter, jusqu'à ce que, après refroidissement et le robinet étant fermé, le liquide fasse marteau par retournement brusque de l'ampoule. On est assuré de l'absence de tout gaz résiduel si l'on constate que les bulles emprisonnées dans le col de l'ampoule se dissolvent presque instantanément, en tout cas avant qu'elles ne soient remontées à la surface du liquide. En fait l'on pouvait bien atteindre ce point, mais il était impossible de s'y maintenir, des traces de gaz apparaissant au bout de quelque temps (*). Comme on le verra plus loin, ce fait était dû à une légère décomposition du chloral.

L'ampoule I, contenant du chloral purifié et ainsi purgé d'air, était donc soudée en S. On fait le vide dans l'appareil avec la trompe à mercure; lorsque la pression est voisine du millième de millimètre (on la mesurait avec la jauge de Mac-Léod), le condenseur plongeant dans un mélange neige carbonique-acétone, on ouvre le robinet R : du chloral se vaporise et vient se condenser en A. Lorsqu'il est passé un tiers de centimètre cube (correspondant à l'espace entre deux divisions de l'ampoule), soit $0^{gr},50$, on ferme le robinet, et, après quelques minutes (jugées nécessaires pour la condensation complète des vapeurs), on détache l'ampoule I au moyen d'un trait de chalumeau appliqué en S (où un étranglement avait été ménagé). On remplit alors l'appareil d'oxygène à la pression atmosphérique (égalité des niveaux du mercure, dans le tube manométrique et le réservoir H), et l'on sépare l'appareil de la canalisation par scellement en E. Si l'on enlève ensuite le mélange réfrigérant entourant le condenseur A, et qu'on abandonne l'appareil à la température du laboratoire, le réchauffement spontané du gaz y produit une surpression qui, lorsque l'équilibre de température est atteint, est généralement voisine de 160 millimètres.

La capacité du condenseur avait été calculée de telle sorte qu'il y ait dans tous les cas une quantité d'oxygène supérieure à celle

(*) Nous pensâmes d'abord que cette apparition de gaz était due à une rentrée d'air, qu'aurait rendue possible l'attaque de la graisse du robinet par la vapeur de chloral. Une graisse à base de caoutchouc, plus résistante, fut donc utilisée, mais on n'en observa pas moins les mêmes traces de gaz; c'est ce qui inspira l'idée des expériences en tube scellé, qui sont décrites plus loin.

qui correspond à l'équation supposée :

$$CCl^3\text{-}CHO + O^2 = HCl + CO^2 + COCl^2 \quad (*)$$

On avait donc ainsi en présence, dans un appareil parfaitement étanche, du chloral anhydre pur et de l'oxygène pur en excès. Suivant les cas, on exposait le tout à la lumière solaire ou à la lumière électrique, ou on le maintenait à l'obscurité. Les variations de la pression intérieure étaient suivies au manomètre. Après quelque temps, quand elle ne paraissait plus augmenter, on la notait et, en déduisant la surpression initiale (voisine de 160 mm., voir ci-dessus), on avait la part de la pression totale réellement due aux gaz produits par la réaction. On ouvrait alors l'appareil pour en examiner le contenu (gazeux, liquide ou solide).

II. — Dans les expériences sur l'hydrate de chloral, l'appareil et le mode opératoire étaient les mêmes que daus le cas du chloral anhydre, à cela près que l'on introduisait directement le produit dans le récipient A (*fig.* 1) par le tube vertical B, qu'on ouvrait à cet effet un peu au-dessus du récipient, et qu'on scellait ensuite à la lampe en l'étirant en pointe.

III. — Nos divers résultats seront présentés plus loin. Auparavant, nous décrirons la technique que nous avons établie pour l'étude des produits de la réaction.

Analyse des gaz. — A la suite de quelques essais préliminaires (**), nous avons admis que, dans l'action de l'oxygène sur le chloral, les gaz formés étaient constitués surtout, sinon exclusivement, par du gaz chlorhydrique HCl, du gaz carbonique CO^2 et du phosgène $COCl^2$, avec des traces possibles de chlore.

Le dispositif suivant a été utilisé pour l'absorption des gaz (*fig.* 2).

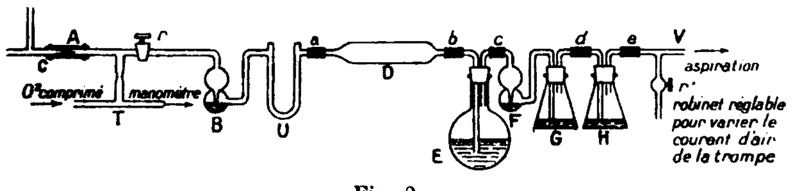


Fig. 2.

1° La tubulure latérale C de l'appareil ci-dessus a été engagée avec précaution (pour éviter le bris de la pointe qui la termine) dans un fort tube en caoutchouc à vide A, qui lui est solidement ligaturé comme il l'est egalement à un tube de verre de l'autre côté (à droite) : la pointe de verre a reçu préalablement un trait de lime, pour pouvoir être brisée plus facilement par la suite. En *r* est un

(*) 0gr,50 de chloral exigerait 75 cc. d'oxygène, et le volume total de l'appareil est d'au moins 100 ce.

(**) De nombreux accidents sont survenus au cours de nos premières expériences, causant la perte d'une partie des gaz formés; ce qui en restait était utilisé our des essais ualitatifs.

robinet à voie variable, qui permettra de régler la vitesse d'écoulement des gaz. Viennent ensuite : un barboteur B, contenant quelques gouttes d'eau distillée, qui retiendra le gaz chlorhydrique; un tube desséchant U, rempli de chlorure de calcium; un tube de verre D étiré à ses deux extrémités et rempli de coton hydrophile, lequel a été d'abord imprégné d'une solution concentrée d'iodure de potassium puis complètement desséché à l'étuve, en vue de fixer le chlore qui a pu se produire (5); un ballon E contenant une solution saturée d'aniline dans l'eau, qui réagira quantitativement sur le phosgène en donnant de la diphénylurée (insoluble dans l'eau) d'après l'équation suivante :

$$COCl^2 + 4C^6H^5NH^2 = CO\begin{cases} NHC^6H^5 \\ NHC^6H^5 \end{cases} + 2C^6H^5NH^2\text{-}HCl;$$

un barboteur témoin à eau d'aniline F; deux absorbeurs à eau de baryte G et H, qui retiendront le gaz carbonique à chaud (*) (ce dernier n'est arrêté qu'en faible proportion par l'eau d'aniline, d'où il peut être dégagé par chauffage); un tube V en relation avec une trompe à eau, et portant latéralement un robinet réglable *r'*, qui permettait, par l'introduction d'air, de modifier le régime d'aspiration des gaz de l'appareil par la trompe. En *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, de petits tubes de bon caoutchouc à vide relient entre elles diverses parties de l'appareil; et l'on prenait en outre soin que les bouchons de E, G, H, fussent parfaitement étanches.

2° L'une des plus grandes difficultés qui aient été rencontrées a consisté dans l'obtention de joints étanches avec le caoutchouc A, peu commode à bien ligaturer à cause de la fragilité de la pointe de verre effilé C, mais qui doit, cependant, pouvoir supporter pendant quelque temps un excès de pression intérieure de l'ordre de 1 atmosphère. En vue d'une vérification, on a soudé avant le robinet *r* une tubulure latérale T, qui permet, le dispositif étant en place, d'envoyer un gaz comprimé (O^2) dans l'intervalle C *r*. L'étanchéité était contrôlée par les indications d'un manomètre (non figuré), ou, mieux, au moyen d'eau de savon répandue au pinceau sur le tube A et surtout sur ses extrémités : on pouvait ainsi percevoir, par la formation de bulles, des fuites très faibles de gaz.

Après vérification, on détachait le tube T à l'étranglement.

3° Tout étant en place, les divers tubes de caoutchouc solidement ligaturés, l'eau de baryte chauffée à 50-60° (au bain-marie), et le robinet *r* fermé, on brise par une légère pression, la pointe de la tubulure C engagée dans le caoutchouc A. On ouvre aussitôt *r*, peu à peu, de manière que les gaz passent dans l'appareil à une vitesse modérée.

On constate, par la coloration du coton, que de l'iode est libéré presque immédiatement sur presque toute la longueur du tnbe D, tandis que l'eau d'aniline du ballon E se trouble par l'apparition

(5) Voir Kling et Schmutz, *C. R.*, 1919, t. 168, p. 773.

(*) Des essais préalables nous avaient montré qu'il était nécessaire de chauffer l'eau de baryte pour que la fixation de CO^2 fût totale.

de fines aiguilles blanches et qu'un précipité blanc se forme dans l'eau de baryte.

Lorsque l'appareil est revenu à la pression atmosphérique, on le balaie soigneusement pendant 40 minutes, en aspirant en V, par un courant d'air décarbonaté, qu'on fait entrer par l'extrémité S du tube B (*fig.* 1), ouverte à cet effet au moyen d'un trait de lime. Finalement les diverses parties de l'appareil contenant les réactifs absorbants sont séparées, et l'on procède aux dosages.

4° L'acidité du barboteur B est titrée par une solution de soude $n/10$.

Pour doser l'iode libéré en D, on coupait le tube en plusieurs fragments, le tout était mis en contact pendant quelque temps avec une solution concentrée d'iodure alcalin, et l'on titrait au moyen d'une solution d'hyposulfite $n/10$ en présence d'empois d'amidon.

Le précipité de diphénylurée (on s'assurait que le point de fusion était bien 249°, au bloc) était récolté sur un creuset de Goosch, lavé à l'eau froide, séché dans le vide et pesé; on en déduisait le poids de phosgène correspondant.

On titrait la baryte restée libre (non transformée en carbonate) avec de l'acide chlorhydrique $n/10$ en présence de phénolphtaléine, et l'on en déduisait, étant connue la quantité de baryte initiale, le gaz carbonique.

Examen du produit résiduel de l'oxydation. — On voyait habituellement dans le récipient A (*fig.* 1) des cristaux blancs, plus ou moins baignés d'un liquide jaunâtre et visqueux; on a également constaté dans quelques cas la production d'une matière blanche insoluble.

On coupait la boule du récipient A (*fig.* 1) à la naissance du col, on la pesait, on la rinçait à l'éther anhydre (en gardant la liqueur éthérée), et, après dessiccation, on la pesait de nouveau : la différence donnait le poids des cristaux ou du liquide visqueux. Ce produit accessoire de l'oxydation (on verra ci-dessous qu'il s'agit d'acide trichloracétique), déduit du poids du chloral traité, donnait, à une légère correction près, celui du chloral réellement transformé par l'oxydation en produits gazeux. C'est par rapport à ce dernier poids que l'on calculait la quantité de gaz HCl, CO^2 et $COCl^2$, devant théoriquement prendre naissance.

Les quantités de liquide visqueux ou de cristaux étant faibles, on rassembla, en vue d'une caractérisation certaine, les liqueurs éthérées de rinçage (voir ci-dessus) de la boule du récipient A dans une série d'expériences; l'éther ayant été ensuite évaporé dans le vide, le résidu était constitué par des cristaux blanc grisâtre. Ces cristaux, très déliquescents, fondaient à 55-56°, caractères qui identifient le corps, ainsi qu'on pouvait le prévoir, à l'acide trichloracétique CCl^3-CO^2H (point de fusion 55°, d'après Clermont (6).

Quant à la matière blanche insoluble dont on a observé la formation dans quelques cas (toujours en petite quantité), elle se décompose, vers 180°, en libérant du chloral. Nous ne l'avons pas

(6) CLERMONT, *Ann. Chim.* (6), t. 6, p. 137.

étudiée spécialement; il s'agit sans doute d'un polymère du chloral, et probablement du métachloral.

Résultats.

A. — *Expériences sur le chloral anhydre* ($0^{gr},50$).

Il se forme dans tous les cas :

1° De l'acide chlorhydrique;

2° De l'anhydride carbonique;

3° De l'oxychlorure de carbone;

4° De l'acide trichloracétique;

5° Quant au chlore, nous avons constaté une action sur l'iodure de potassium sec, mais, en raison des observations de Delépine (7), nous ne croyons pas pouvoir affirmer sa présence.

a) *A la lumière solaire (octobre-décembre 1925).* — Voici les résultats de trois expériences (*). Elles ont duré : la première 20 jours, du 31 octobre au 18 novembre 1925; la seconde 29 jours, du 19 novembre au 18 décembre 1925; la troisième 34 jours, du 21 novembre au 24 décembre 1925. Les tubes étaient exposés devant une fenêtre bien éclairée, à l'intérieur du laboratoire.

Nous donnons d'abord dans les graphiques ci-dessous (*fig.* 3, 4 et 5) les pressions développées dans l'appareil par les gaz issus de la réaction (excès de la pression finale sur la pression initiale).

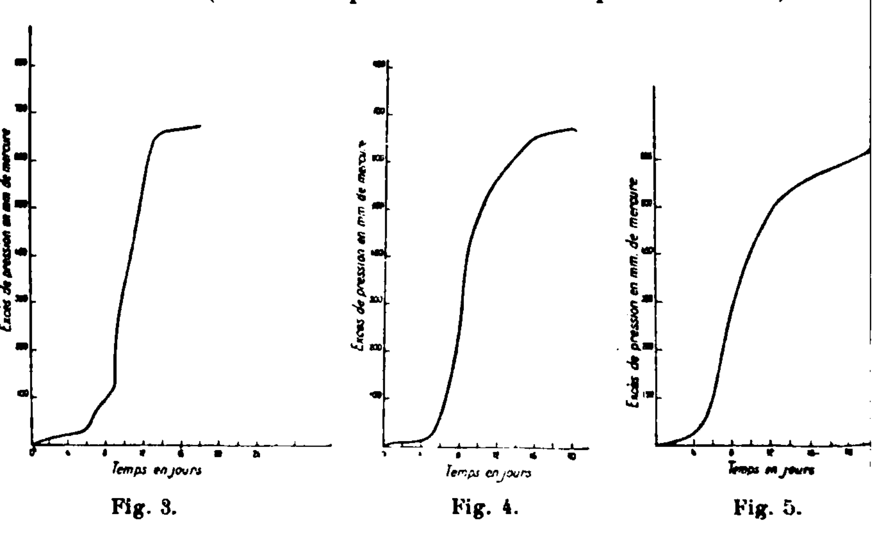


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

On voit que le développement de la pression, d'abord très lent, ne tarde pas, après quelques jours, à prendre une allure accélérée :

(7) M. Delépine, *Soc. Chim.*, 1920 (3), t. 27, p. 284.

(*) Bien d'autres ont été exécutées, mais des accidents divers nous étant arrivés, nous ne faisons ici état que de celles sur les résultats desquelles nous pouvons compter.

la réaction est autocatalytique. La pression n'augmentait sensiblement pins au bout de quelques semaines, Les légères différences de forme des trois courbes doivent tenir sans doute, en grande partie, aux différences de durées et d'intensités des actions solaires.

On a reconnu dans ces trois essais la formation d'acide trichloracétique, mais l'analyse complète des gaz, permettant d'établir le bilan de la réaction, n'a pu être faite que pour le troisième (34 jours, du 21 novembre au 24 décembre 1925), dont voici les résultats :

…sion …loppée …es gaz …s de …action	Poids de l'acide formé	Volumes de gaz								
		Volume total		HCl		CO^2		$COCl^2$		Cl^2
		trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	
)mm	0gr,115	200cc	182cc	85cc,4	60cc,6	98cc,8	60cc,6	14cc,4	60cc,6	1cc,45

On a porté dans ce tableau et les suivants, à côté des chiffres trouvés, d'après l'analyse, les chiffres correspondants calculés en admettant que le chloral non transformé en acide trichloracétique a réagi suivant l'équation : $CCl^3\text{-}CHO + O^2 = HCl + CO^2 + COCl^2$. Ce calcul a été fait pour permettre d'avoir une idée des écarts entre les résultats obtenus et ceux de la réaction simple, supposée en première hypothèse.

b) *A la lumière électrique.* — L'éclairement était intermittent (interruption la nuit).

Dans une expérience qui a duré du 9 janvier au 13 février 1926, soit 35 jours, la pression développée par le gaz issu de la réaction a été de 605 millimètres (voir graphique, figure 6).

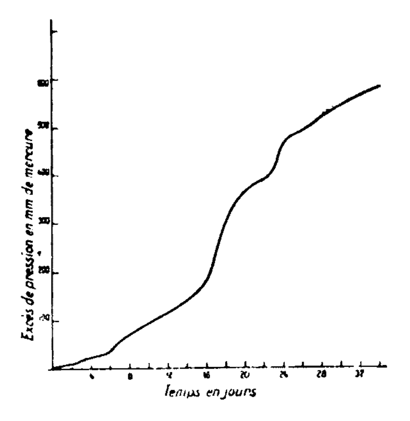


Fig. 6.

On a constaté la formation d'acide, et aussi de polymère, qui apparaissaient sur les parois du condenseur.

Dans une autre expérience, qni a duré du 5 novembre 1925 au 21 janvier 1926, soit 77 jours, la pression développée par les gaz issus de la réaction n'a pas été mesurée (accident), mais on a pu effectuer l'analyse complète du gaz, dont voici les résultats :

Pression éveloppée ar les gaz issus de a réaction	Poids de l'acide formé	Volumes de gaz							
		Volume total		HCl		CO^2		$COCl^2$	
		trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé
non mesurée	$0^{gr},161$	$57^{cc},2$	164^{cc}	$23^{cc},2$	$54^{cc},7$	$21^{cc},9$	$54^{cc},7$	$11^{cc},1$	$54^{cc},7$

c) *A l'obscurité.* — Ici le chloral, à partir du moment où on le fait distiller de l'ampoule I dans le condenseur où se fera l'oxydation, n'a subi l'action d'aucune radiation lumineuse, sauf l'éclairement, pendant de courts instants, d'une petite lampe électrique de poche privée de son réflecteur et dont l'ampoule était recouverte de quatre épaisseurs de papier rouge.

L'expérience a duré du 21 avril au 12 juillet 1926, soit 83 jours.

A la date du 15 juin, le niveau du mercure dans le tube manométrique n'avait pas bougé, et la même constatation (sauf un léger abaissement, dû sans doute à l'élévation de la température) fut faite le 12 juillet. Il n'y avait donc aucun signe d'oxydation.

Dans une autre expérience (24 novembre 1925-25 janvier 1926, soit 62 jours), un soubresaut qui s'était produit dans la distillation avait fait passer dans le condenseur un peu de liquide : il pouvait donc y avoir un peu de matière non volatile ayant subi auparavant

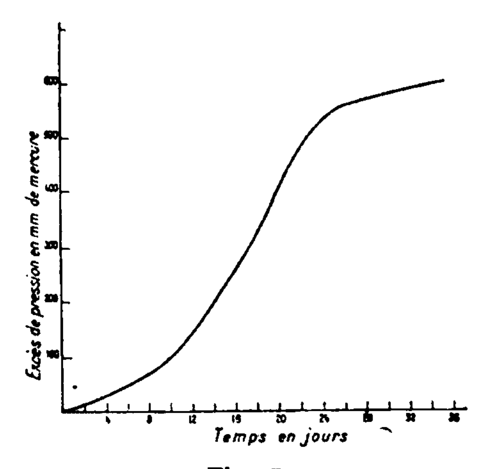


Fig. 7.

l'action de la lumière dans le chloral recueilli par le condenseur. Or, soumis malgré cela à l'action de l'oxygène, en l'absence complète de lumière, ce chloral s'est oxydé (*fig.* 7). Voici les données correspondantes :

on pée gaz le ion	Poids de l'acide formé	Volumes de gaz								
		Volume total		HCl		CO^2		$COCl^2$		Cl^2
		trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	
m	$0^{gr},1742$	$97^{cc},3$	$159^{cc},4$	39^{cc}	$53^{cc},1$	$35^{cc},4$	$53^{cc},1$	$20^{cc},7$	$53^{cc},1$	$1^{cc},3$

En comparant cet essai avec l'essai ci-dessus, où la distillation avait eu lieu correctement, non seulement sans projections de liquide mais même sans entraînement des petites vésicules liquides qui se produisent dans l'ébullition (*distillation par évaporation sans ébullition*), on pourrait conclure qu'il se produit dans le chloral, sous l'influence de la lumière, une substance peu volatile (sans doute un produit d'oxydation) susceptible de déclancher l'autoxydation à l'obscurité. Bien que s'accordant avec l'allure autocatalytique de l'autoxydation soulignée plus haut, cette conclusion demanderait à être confirmée par des expériences spéciales (8).

d) *En l'absence d'oxygène, mais à la lumière.* — En préparant les expériences de distillation du chloral, suivant la technique indiquée, l'on avait eu plus ou moins de difficultés à purger de gaz le tube à chloral I (*fig.* 1), mais l'on n'avait jamais réussi à y maintenir le vide de manière un peu prolongée. Après avoir, tout d'abord incriminé le robinet R, dont la graisse était attaquée par le chloral, il a fallu reconnaître que, même avec une bonne graisse, et en l'absence de toute strie sur le boisseau, du gaz apparaissait rapidement dans l'intérieur du tube : l'explication par une fuite du robinet devait donc être écartée.

En vue de fixer ce point, sans cause d'erreur possible, l'expérience suivante a été faite :

Le col d'un ballon (*fig.* 8) se prolonge par un tube formé d'une série d'olives séparées par des étranglements. On y introduit du chloral anhydre par distillation directe sous pression réduite, pour éviter l'entraînement d'hydrate, puis on adapte aussitôt le tube de caoutchouc d'une trompe à eau à la première olive. On aspire pendant nn certain temps, de manière à réaliser un balayage des gaz par la vapeur du chloral, qui s'évapore activement sous la faible pression. On scelle d'un trait de chalumeau au premier

(8) L'action catalytique, pour l'autoxydation, du produit oxydable lui-même, pourvu qu'il ait déjà subi un début d'autoxydation, a été déjà signalée [voir à ce sujet : Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et R. Chaux, *Chimie et Industrie*, t. 17, p. 532, 1927].

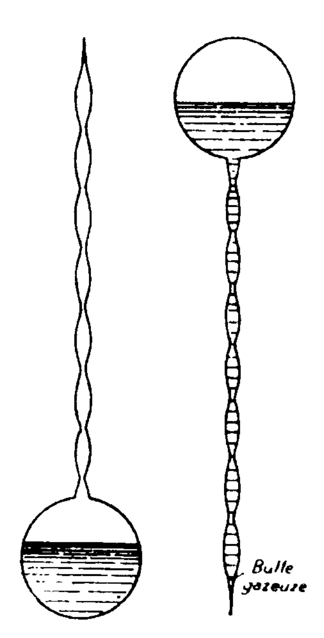


Fig. 8.

étranglement, on agite vivement le ballon pour que les gaz dissous dans le liquide, s'il y en a, se dégagent. Ou vérifie l'absence de gaz par retournement brusque du ballon : les gaz enfermés par la masse du liquide dans le col sont comprimés brusquement à l'extrémité du tube à olives, où ils forment une bulle plus on moins grosse suivant leur abondance. S'il y a lieu, on recommence l'extraction des gaz. Pour cela on donne un trait de lime sur la pointe effilée qui termine le tube à olives, et l'on adapte avec précaution le caoutchouc d'une trompe sur l'olive suivante. Quand la pression à l'intérieur de la canalisation est devenue sûrement inférieure à la tension de vapeur du chloral et qu'ainsi l'on n'a plus à craindre d'entrée d'air dans le ballon, on brise la pointe effilée par flexion du caoutchouc. On fait alors le balayage, le scellement et la vérification comme ci-dessus.

Il suffit généralement de deux balayages pour que, par retournement du ballon, le liquide fasse le « marteau » avec un bruit sec. ou tout au moins qu'il n'enferme pas de bulle visible ; le liquide est donc privé de gaz dissous. Mais au bout de quelques heures une bulle appréciable apparaît dans le même essai de retournement, et elle augmente de volume au fur et à mesure que l'on attend davantage. Comme il n'y a pas de fuite possible ici, l'on est bien obligé de reconnaître que le chloral anhydre donne bien dans le vide un dégagement de produits gazeux autres que sa propre vapeur.

On a cherché à mesurer la pression des gaz ainsi produits. A cet effet, on a préparé un appareil et une expérience tout comme pour la mesure de la pression des gaz issus de l'oxydation, sauf que l'on n'introduisait pas d'oxygène. Pendant le premier mois d'expo-

sition à la lumière (janvier 1926), le niveau du mercure n'a pas varié de manière appréciable, la limite de sensibilité de nos observations étant de l'ordre du millimètre; par conséquent la pression des gaz de dissociation spontanée du chloral est faible.

L'exposition à la lumière ayant été prolongée jusqu'au mois de juillet, il s'est développé peu à peu, au fur et à mesure qu'augmentait l'intensité de l'irradiation, une pression gazeuse de 85 millimètres. On a constaté en outre la formation d'un peu de polymère. Il s'agit sans doute ici de la double décomposition étudiée en détail par G. Lemoine (3), et retrouvée ultérieurement par Schoorl et van der Berg (1).

B. — *Expériences sur l'hydrate de chloral* (*0gr,50*).

On introduisait directement l'hydrate de chloral dans le condenseur A par le tube vertical B, qu'on ouvrait à cet effet un peu au-dessus du condenseur et qu'on scellait ensuite en l'étirant en pointe.

a) Une première expérience a été exécutée en présence d'oxygène libre en excès à la lumière solaire.

A cet effet, après l'introduction de l'hydrate de chloral et le scellement du tube B, le condenseur étant plongé dans le mélange neige carbonique + acétone (pour éviter que des vapeurs de chloral provenant de la dissociation de l'hydrate ne se répandent dans les canalisations, ce qui aurait pu fausser d'autres expériences), on remplit l'appareil d'oxygène, et, lorsqu'il a repris la température ordinaire, on le scelle et on le porte à la lumière solaire.

L'expérience a duré du 19 janvier au 23 avril 1926, soit 94 jours.

La marche de la réaction, traduite par la courbe de la figure 9, a été assez curieuse. D'abord une longue période (52 jours) pendant laquelle l'oxydation paraît avoir été sensiblement nulle, puis oxydation accélérée.

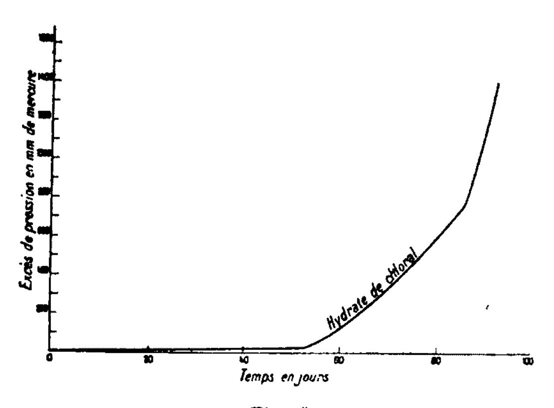


Fig. 9.

La pression finale développée par les gaz issus de la réaction était de 1400 millimètres.

L'analyse des gaz ne put être faite (accident). L'odeur suffocante de phosgène fut nettement perçue.

Dans le condenseur, le résidu était trop faible pour pouvoir être étudié.

L'oxydation de l'hydrate de chloral paraît avoir été pratiquement totale.

Les particularités ci-dessus nous paraissent devoir être expliquées comme il suit : l'hydrate de chloral n'est pratiquement pas autoxydable, mais si une cause fortuite (par exemple trace de HCl produit par hydrolyse, ou dissociation, ou autoxydation très lente) détermine un début de déshydratation, l'oxydation doit se déclancher à une allure accélérée, par suite de la déshydratation continuelle produite par le gaz chlorhydrique provenant de l'autoxydation puis de l'hydrolyse de $COCl^2$.

b) Une deuxième expérience a été faite en l'absence d'oxygène à la lumière solaire.

Elle a été préparée de la même manière que la précédente, sauf qu'on scellait à la fin l'appareil sans y avoir introduit l'oxygène.

L'exposition au soleil a duré du 18 janvier au 26 juin 1926, soit 160 jours.

La pression développée a été sensiblement nulle.

L'hydrate de chloral a été retrouvé inaltéré (point de fusion, 57°).

En résumé, divers résultats ressortent de l'ensemble des expériences précédentes.

1° Le chloral anhydre est autoxydable, alors que l'hydrate de chloral ne l'est pas, tout au moins tant qu'il n'a pas subi d'altération.

2° L'autoxydation du chloral en vase clos se produit avec augmentation de pression : les gaz formés contiennent HCl, CO^2, $COCl^2$.

3° Le phénomène, ainsi que le fait a été déjà constaté pour d'autres oxydations par l'oxygène libre (8), est autocatalytique.

4° L'action de la lumière paraît indispensable tout au moins pour former au début un catalyseur qui peut ensuite agir à l'obscurité. Ce catalyseur, peu volatil, est vraisemblablement un produit d'oxydation.

Quant à la réaction d'oxydation, il paraît difficile de la formuler et de l'expliquer simplement : en réalité, deux sortes de réactions bien distinctes se produisent, l'une correspondant à l'équation $CCl^3\text{-}CHO + O = CCl^3\text{-}CO^2H$, qui fournit l'acide trichloracétique, l'autre qui donne les produits gazeux. L'équation indiquée plus haut $CCl^3\text{-}CHO + O^2 = COCl^2 + HCl + CO^2$, pour cette deuxième réaction, n'est pas entièrement satisfaisante, car si elle rend bien compte qualitativement de la formation des corps obtenus, les écarts entre les valeurs trouvées et les chiffres théoriques calculés d'après elle dépassent la limite, même largement comptée, des erreurs expérimentales ; il est donc possible qu'il y ait une troisième réaction d'oxydation, à moins que les composés formés selon la deuxième ne réagissent ultérieurement sur le chloral

dans les conditions de l'expérience, pour donner d'autres produits volatils, qui n'ont pas été recherchés.

De toute façon il reste à expliquer cette curieuse scission du chloral en produits gazeux. Il est peu vraisemblable qu'elle se produise aux dépens de l'acide trichloracétique, dont la formation doit être considérée comme une réaction accessoire du peroxyde primaire. Il est également peu vraisemblable que l'autoxydation porte sur la forme aldéhydique ordinaire du chloral $CHCl^3\text{-}CH{=}O$, qui devrait donner l'acide correspondant sans rupture de la liaison $\geq C - C \leq$. Cette rupture ne peut s'interpréter correctement que si l'on admet que l'oxygène attaque la molécule précisément au point de liaison entre les carbones, ce qui oblige à admettre en ce point là une non-saturation qui n'apparaît pas dans la formule aldéhydique ordinaire.

On pourrait alors adopter les conceptions de Boeseken (9) et supposer la dissociation partielle du chloral en chlorure de formyle et dichlorure de carbone $CCl^3\text{-}CHO \rightleftarrows CCl^2 + HClCO$: ce seraient les produits de cette scission qui subiraient l'autoxydation. On pourrait aussi admettre, comme l'ont suggéré A. Kötz (10) pour le chloral et tout récemment Kirrmann (11) pour les aldéhydes α-halogénées, une dissociation en hydracide et cétène $CCl^2{=}C{=}O + HCl$. Cette deuxième hypothèse permettrait peut-être mieux que la première d'expliquer la formation de CO^2. L'hypothèse d'une dissociation préalable est appuyée par l'observation que nous avons faite d'une production spontanée de gaz dans le chloral anhydre en dehors de toute autoxydation.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique.)

Nota. — Ces recherches ont été subventionnées par la Fondation Edmond de Rotschild.

N° 99. — Autoxydation et action antioxygène. (XXXI). L'autoxydation et la polymérisation du chloral : l'action de divers catalyseurs ; par MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Gérard BERCHET.

(7.5.1928.)

Bien que l'autoxydation du chloral ne présente pas l'allure ordinaire [voir notre précédent mémoire (1)] il était à prévoir qu'elle serait influencée par les catalyseurs habituels d'antoxydation (phénols, corps iodés, sulfurés, azotés, etc...). Nos expériences, exécu-

(9) J. Boeseken : Quelques remarques sur la catalyse. *Rech. Trav. chim. P.-B.*, 1926, t. **45**, p. 465.

(10) A. Kötz, *Journ. prakt. Chem.* 1913 (2), t. **88**, p. 531 ; voir aussi *ibid.*, 1921 (2), t. **103**, p. 227.

(11) Kirrmann, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 1483.

(1) Ce *Bull.*, p. 942.

tées à la lumière électrique, ont effectivement montré que des traces de substances très variées empêchaient le chloral de s'autoxyder.

Nous avons effectué ces essais, selon notre technique ordinaire, dans des séries de tubes manométriques, portant une ampoule à leur extrémité recourbée en bec (tubes et ampoules étant aussi identiques que possible) ; le tube horizontal qui les relie était fermé en une pointe destinée à être brisée ultérieurement et, par celle-ci, rattaché au moyen d'un tube de caoutchouc à vide à un réservoir à mercure, d'une part, et, de l'autre, il pouvait être mis en communication, à volonté, grâce à un jeu de canalisations (en verre soudé) et de robinets avec une trompe à mercure, avec un réservoir renfermant du chloral purgé d'air par ébullition dans le vide, ou avec un réservoir d'oxygène. On introduisait d'abord la substance étrangère dans les ampoules (*), sauf une qui devait servir de témoin, et on soudait les ampoules aux tubes. On faisait alors le vide dans l'appareil, opération pendant laquelle on avait soin de refroidir énergiquement (neige carbonique + acétone) les ampoules renfermant les substances relativement assez volatiles (phénol, iode, iodoforme, aniline, méthylaniline), dont la vapeur se serait répandue dans tout l'appareil et aurait faussé les observations (**) : on fermait le robinet à vide, on plongeait aussitôt toutes les ampoules dans le mélange glace-sel, et on ouvrait immédiatement après le robinet du réservoir à chloral : du chloral distillait ainsi lentement, venant se condenser peu à peu dans les ampoules, et l'on arrêtait la distillation (en fermant le robinet) lorsque le niveau du liquide dans les ampoules atteignait un trait de jauge correspondant au volume de un demi centimètre cube ($0^{gr},75$). C'est à ce moment qu'on ouvrait le robinet du réservoir à oxygène : on remplissait l'appareil de gaz à la pression atmosphérique. On enlevait alors le mélange glace-sel refroidissant les ampoules, on brisait la pointe engagée dans le tube de caoutchouc (par un effort sur ce dernier), ce qui mettait en communication l'appareil avec le réservoir à mercure, et l'on fixait celui-ci à une hauteur suffisante pour que le niveau du mercure dans les tubes manométriques s'élevât à environ 40 centimètres au-dessus du tube horizontal (hauteur reconnue nécessaire pour que les gaz produits par l'oxydation du chloral pur (sans catalyseur), en refoulant le mercure, pussent être contenus dans le tube). Ici, en effet, contrairement à nos observations avec

(*) La dose ($0^{mgr},75$ pour la proportion de 1 0/00, et $7^{mgr},5$ pour la proportion de 1 0/0) était trop faible pour qu'il fut commode de la peser et de l'introduire directement dans l'ampoule. On tournait la difficulté en préparant des solutions étendues (suivant les cas dans l'eau, l'alcool ou l'éther) telles qu'un volume aisément mesurable renfermât la dose voulue; ce volume était introduit dans l'ampoule et l'on évaporait ensuite le solvant dans le vide.

(**) Un semblable accident nous arriva dans trois séries d'observations commencées simultanément. On constata que l'autoxydation fut empêchée non seulement dans les ampoules où le chloral était en présence de catalyseurs, mais aussi dans celle qui n'avait reçu que du chloral pur (sans catalyseur).

d'autres corps autoxydables, mais conformément aux résultats de notre étude préliminaire (1), les progrès de l'absorption de l'oxygène se marquent extérieurement, non par une diminution, mais par une augmentation de volume gazeux. Finalement on séparait l'appareil des canalisations par un trait de chalumeau.

Ces diverses opérations étaient toutes faites dans une chambre noire éclairée à la lumière électrique, et on y maintenait l'appareil pendant toute la durée des observations (plusieurs mois). Les niveaux du mercure au-dessus du niveau du tube horizontal étaient notés de temps en temps (d'abord tous les jours et ensuite toutes les semaines) dans les tubes manométriques et dans le réservoir, et l'on notait aussi la hauteur barométrique et la température. On avait ainsi les divers éléments nécessaires pour établir correctement les courbes d'oxydation.

On avait d'ailleurs soin d'observer aussi les changements apparents (coloration, précipités, etc...) que l'on constatait dans les ampoules.

Trois séries de catalyseurs ont été ainsi mis en œuvre :

1. — Un premier essai comprenant les 10 phénols suivants : phénol ordinaire, α-naphtol, β-naphtol, pyrocatéchine, résorcine, hydroquinone, pyrogallol, phloroglucine, oxyhydroquinone, acide gallique, qui furent employés à la dose de 1 0/00, à l'exception du phénol ordinaire, qui le fut à la dose de 1 0/0.

Les résultats sont traduits sur les graphiques 1, 2 et 3, qui indiquent la descente du niveau du mercure, sous la poussée des gaz issus de l'oxydation, dans les tubes manométriques, en fonction du temps.

On voit que dans les tubes témoin (sans catalyseur) le niveau du mercure s'est abaissé graduellement, d'abord assez vite, pendant les premières semaines, puis très lentement, la courbe tendant à devenir parallèle à l'axe des abscisses.

Par contre, dans les tubes à α-naphtol, β-naphtol, pyrocatéchine, résorcine, hydroquinone, pyrogallol, oxyhydroquinone, acide gal-

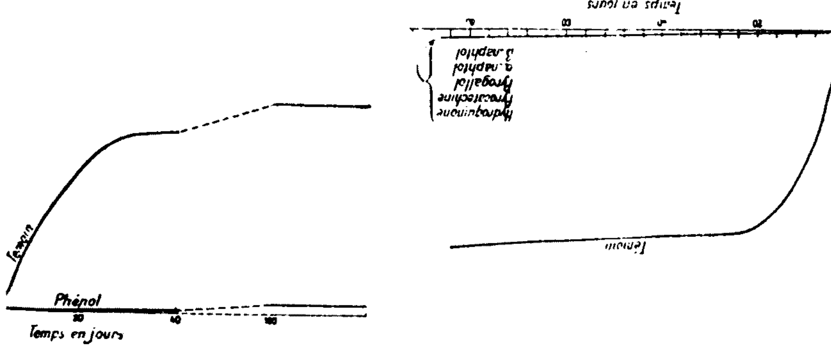


Fig. 1. Fig. 2.

(1) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et G. Berchet, ce *Bull.*, p. 942.

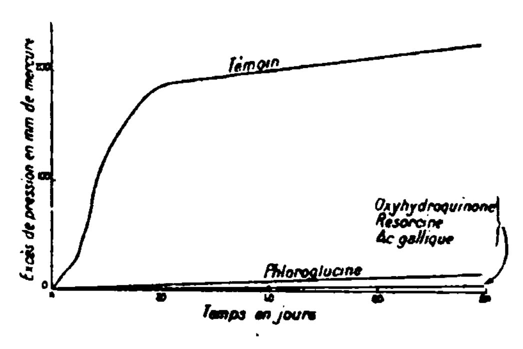


Fig. 3.

lique, le niveau du mercure est resté sensiblement stationnaire (aux variations près inhérentes aux variations de la température et de la pression barométrique), preuve que ces substances ont empêché toute oxydation du chloral. Presque aussi active s'est montrée la phloroglucine, dont la courbe s'écarte pau de l'horizontale.

Ces divers phénols sont donc d'excellents antioxygènes vis-à-vis du chloral. On a, en outre, remarqué qu'à la fin des expériences (après 172 jours pour le phénol ordinaire et après 85 jours pour les autres) le chloral ainsi protégé ne paraissait avoir subi aucune altération. Au contraire, le produit des ampoules témoins était polymérisé.

On a remarqué que la polymérisation commence au moment où la vitesse d'oxydation se ralentit.

Cette observation est analogue à celle que nous avons faite antérieurement avec l'acroléine, qui ne commence à se polymériser que quand la vitesse d'oxydation diminue suffisamment par suite de la raréfaction de l'oxygène (2).

II. — La seconde série d'expériences a porté sur des amines aromatiques : aniline, *p*-nitrosodiméthylaniline, diphénylamine, α-naphtylamine, employées à la dose de 1 0/00.

Les courbes (*fig.* 4) montrent que le chloral ne s'est pratiquement pas oxydé en présence de ces substances pendant les 103 jours qu'a duré l'expérience.

A la fin, seule l'ampoule témoin contenait du polymère : dans les autres, le liquide ne manifestait pas d'autre altération qu'une coloration jaune brun plus ou moins accentuée.

Après trois ans de contact, le contenu du tube à α-naphtylamine a été distillé : il passait à 98° sous 750 mm., c'est-à-dire à la température d'ébullition du chloral pur, la température du bain de chauffage n'étant que de 110°, ce qui excluait la possibilité d'une dissociation d'un polymère, le résidu était faible.

III. — Dans une troisième série, nous avons étudié l'autoxydation du chloral en présence des corps suivants : soufre, éthylxanthog-

(2) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et M. Badoche, *C. R.*, 1924, t. 179, p. 1229 et *Soc. chim.*, 1924 (4), t. 35, p. 1563.

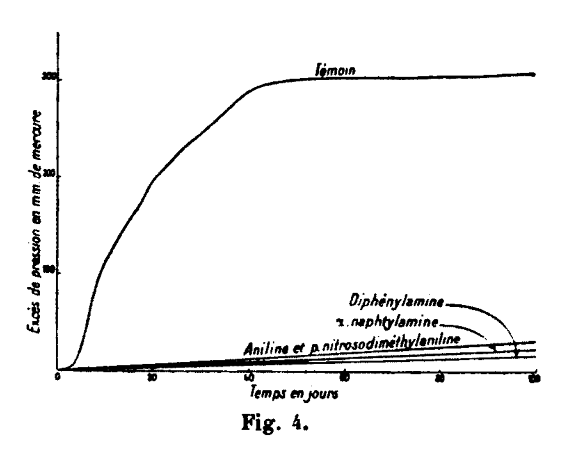


Fig. 4.

uamide $CS{<}^{SC^2H^5}_{NH^2}$, iode, iodhydrate de méthylamine, à la dose de 1 0/00.

Les courbes (*fig.* 5) montrent que l'action de l'éthylxanthogéna-

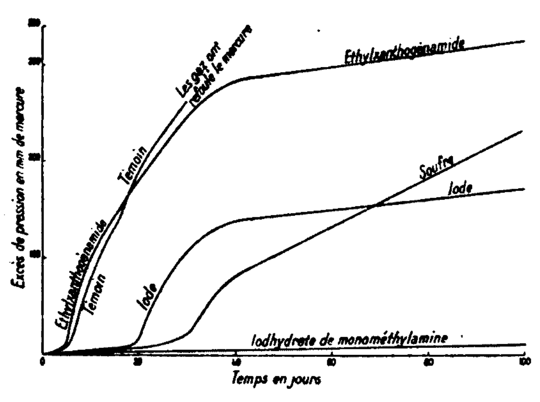


Fig. 5.

mide a été sensiblement nulle, que l'iode et le soufre ont notablement ralenti l'oxydation, surtout au début, et que l'iodhydrate de méthylamine a été un antioxygène très efficace (le chloral ne s'est sensiblement pas oxydé).

A la fin des expériences (qui avaient duré trois mois), le contenu de l'ampoule à soufre était pris en une masse blanche, tandis que ceux des tubes à iode et à xanthogénamide n'étaient que partiellement polymérisés. Le contenu du tube à iodhydrate de monométhylamine était coloré en brun mais limpide.

En résumé : 1° le chloral, tout comme les substances très variées étudiées antérieurement, peut être protégé contre l'autoxydation

par des catalyseurs antioxygènes appropriés, malgré que l'allure de son oxydation (scission avec dégagement gazeux) le mette à part des antres ;

2° En même temps que contre l'autoxydation, les antioxygènes protègent le chloral contre la transformation spontanée en métachloral;

3° Bien que l'autoxydation du chloral dégage, ainsi que nous l'avons établi, de l'acide chlorhydrique, ce dernier ne paraît pas être l'agent de polymérisation. D'une part, en effet, l'acide chlorhydride a été reconnue pratiquement sans action sur le phénomène (3) (4), et, d'autre part, la ressemblance constatée avec ce qui se passe pour l'acroléine rend très vraisemblable l'influence décisive exercée par un peroxyde d'autoxydation sur la transformation.

Nota. — Ces recherches ont été subventionnées par la Fondation Edmond de Rothschild.

(Paris, Collège de France,
Laboratoire de Chimie Organique).

N° 100. — Contribution à l'étude des sols (3° note) : Du pouvoir absorbant des sols vis-à-vis de l'ammoniaque; par J. CLARENS et Mme PÉRON.

(25.6.1928.)

Le lecteur voudra bien se reporter à deux notes précédentes parues dans le *Bulletin* de la Société chimique, (1).

Les expériences dont le détail suit, ont porté sur une terre argileuse renfermant des proportions notables de calcaire et une petite quantité d'humus. Pour simplifier le problème, elle a été laissée plusieurs jours en contact avec une solution d'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour que la réaction, après destruction du calcaire, soit nettement acide. Puis elle a été lavée à plusieurs reprises à l'eau distillée. Lorsqu'on a arrêté le lavage, les eaux en provenant étaient encore nettement acides; mais l'argile en suspension mettait beaucoup de temps à se déposer.

On admet que dans le complexe qui constitue l'argile, existent des H acides et des OH basiques. Par suite de l'action prolongée de HCl sur la terre, les bases déplaçables que renfermait la terre primitive ont été enlevées et la plupart des OH ont été remplacés par des Cl. Les lavages ultérieurs ont évidemment amené l'hydro-

(3) H. Byasson, *C. R.*, 1880, t. **91**, p. 1071.
(4) Vorlander, *Lieb. Ann.*, 1905, t. **341**, p. 1.
(1) J. Clarens « *Méthode d'étude de la réaction des sols à l'égard des alcalis* », 4e série, t. **39**, p. 795, 1926. — « *De la relativité de la notion d'alcalinité et d'acidité des sols* » 4e série, t. **41**, p. 1383, 1927.

lyae partielle du complexe obtenu, dont nous pouvons schématiquement représenter la formule par :

$$A\begin{matrix}Cl^m\\OH^n\\H^p\end{matrix}$$

A représentant un radical silico-alumineux.

Mode opératoire.

Dans toutes les expériences, 2 gr. de la terre ainsi modifiée ont été laissés en contact pendant 24 heures (dans ces 24 h., 6 h. environ d'agitation continue à 2 reprises), avec 20 cc. d'une solution renfermant un nombre variable de cc. des solutions d'ammoniaque ou des sels ammoniacaux étudiés correspondant toutes à la même quantité d'azote par litre ($1^{gr},498$). Après ce temps on filtre à la trompe. Comme évidemment on ne peut laver, on monte l'entonnoir avec son contenu sur un centrifugeur qu'on fait tourner pendant une demi-heure.

La terre est ensuite introduite dans un flacon, avec 20 cc. d'eau. Ce flacon peut être fermé par un bouchon traversé d'un tube de verre relié par un caoutchouc à un manomètre garni d'une solution concentrée de HgI^2 dans KI. En même temps que la terre, on place dans le flacon un tube à essais, de longueur convenable pour se tenir verticalement tant qu'on n'incline pas l'appareil. Ce tube renferme un volume d'hypobromite de Na, toujours le même dans toutes les expériences, qu'on renversera sur la terre au moment voulu.

On évaluera donc l'azote fixé par la terre par le dégagement gazeux ainsi obtenu, mesuré par la dénivellation du manomètre. La faible densité du liquide manométrique rend l'appareil très sensible. Il est donc essentiel que la température ne varie pas dans l'intervalle des deux lectures, du zéro et de la dénivellation finale du manomètre. On arrive à ce résultat en plongeant le vase laboratoire dans une grande masse d'eau. L'appareil prend très lentement la température du bain d'eau : il faut un séjour de 2 h. au minimum.

Dans cet appareil, 5 cc. de l'une quelconque des solutions employées avec $15^{cc},75$ d'eau, donnent une dénivellation (aux environs de 15°, température moyenne des expériences), de $16^{cm},45$ ($0^{cc},75$ représente le volume approximatif de 2 gr. de terre).

Résultats.

I. — *Avec le chlorure d'ammonium.*

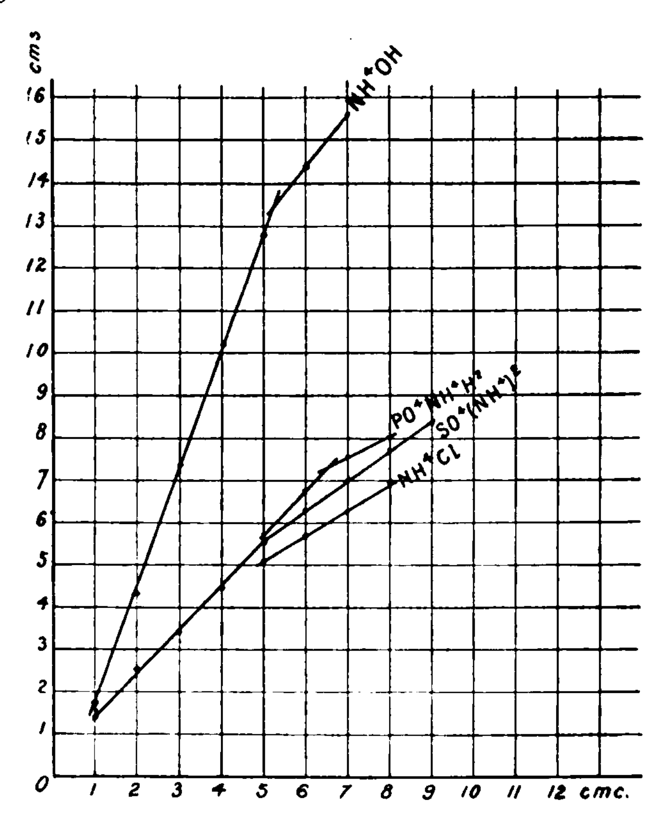
Ils sont exprimés dans le tableau suivant.

La première colonne donne le nombre de cc. de solution ammoniacale existant dans les 20 cc. en contact avec les 2 gr. de terre.

La deuxième colonne donne les dénivellations correspondantes du manomètre, en centimètres :

		cm		cm
(I)	5 cc.	5,1	7 cc.	6,2
	6	5,6	8	6,9

Ces résultats sont représentés par la ligne marquée NH^4Cl, dans la figure.



II. — *Avec le sulfate d'ammonium.*

		cm		cm
(II)	1 cc.	1,4	6 cc.	6,3
	2	2,55	7	7
	3	3,35	8	7,7
	....	4,4	9	8,35
	....	5,55		

Ces résultats sont représentés par la ligne marquée $SO^4(NH^4)^2$.

On voit nettement :

1° Que les courbes représentatives de la fixation de l'ammoniaque à partir de ces deux sels sont nettement formées de parties rectilignes, ce qui exclut encore l'hypothèse de phénomènes d'absorption purement physique ;

2° Que la courbe correspondant à $SO^4(NH^4)^2$ est nettement au-dessus de la courbe correspondant à NH^4Cl. Donc, à quantités égales d'azote, l'absorption d'ammoniaque est plus marquée à partir de $SO^4(NH^4)^2$ que de NH^4Cl.

On voit l'importance de ce fait au point de vue pratique de l'emploi de l'un ou l'autre de ces sels comme engrais. Suivant les circonstances, il peut y avoir intérêt à ce que la fixation d'une substance fertilisante soit plus ou moins solide.

A quoi attribuer cette différence? On admet schématiquement que le remplacement de H par NH^4 détermine la mise en liberté de HCl ou de SO^4H^2, suivant le cas. Cette explication est par trop simpliste. Par ex., avec 8 cc. de $SO^4(NH^4)^2$, l'ammoniaque fixée par la terre donne une dénivellation de $7^{cm},7$, correspondant à $2^{cc},34$ de $SO^4(NH^4)^2$, qui auraient dû déterminer dans la solution séparée de la terre une acidité équivalente à $2^{cc},5$ environ de $SO^4H^2\,n/10$. Or cette solution est presque neutre à l'orangé, et pour la neutraliser à la phtaiéine, il faut moins de 1 cc. de $NaOH\,n/10$. Pour simplifier, dans la formule schématique par laquelle nous représentons le complexe argileux, nous ne mettons en évidence que les H et les OH qui interviennent. La réaction :

$$A^{(OH)^2}_{(H)^2} + SO^4(NH^4)^2 = A^{(OH)^2}_{(NH^4)^2} + SO^4H^2$$

se complique, du moins partiellement, de la réaction :

$$A^{(OH)^2}_{(NH^4)^2} + SO^4H^2 = A^{(SO^4)}_{(NH^4)^2} + 2H^2O$$

et la fixation plus marquée de l'ammoniaque à partir de $SO^4(NH^4)^2$ que à partir de NH^4Cl signifie simplement que le complexe :

$$A^{(SO^4)}_{(NH^4)^2}$$

résiste mieux à l'hydrolyse que le complexe :

$$A^{(Cl)^2}_{(NH^4)^2}$$

cette résistance plus marquée provenant vraisemblablement, comme il a été dit dans une note précédente, de ce que la solubilité du sulfate est moindre que celle du chlorure.

L'ordre de solubilité de ces sels complexes serait le même que pour les sels correspondants du calcium, dont le sulfate est bien moins soluble que le chlorure.

L'analogie se poursuit en passant aux phosphates.

III. — *Avec le phosphate acide d'ammonium.*

il est à remarquer que la présence dans le sel d'une fonction d'acide moyen fait que les résultats ne sont pas comparables aux résultats précédents. Pour les rendre comparables, il faudrait ajouter aux solutions de NH^4Cl ou de $SO^4(NH^4)^2$, un volume égal d'une solution sensiblement $n/10$ d'un acide moyen :

		cm		cm
(III)	5 cc.	5,7	7 cc.	7,55
	6	6,75	8	8

En comparant ce dernier tableau aux tableaux (I) et (II) on constate que la fixation d'ammoniaque, dans les limites de concentration indiquées, est plus grande dans le cas du phosphate d'ammonium, bien que l'acidité des solutions surnageant la terre soit plus considérable dans ce dernier cas, à égalité de concentration en N des solutions mises en contact avec la terre.

Par ex., pour 8 cc. dans le cas de $PO^4H^2.NH^4$, l'acidité à la phtaléine de la solution filtrée correspond à $8^{cc},6$ de NaOH$n/10$, alors qu'elle correspondait à moins de 1 cc. dans le cas de $SO^4(NH^4)^2$. Le phosphate complexe obtenu est donc beaucoup plus résistant à l'hydrolyse que les chlorure et sulfate correspondants.

On peut s'attendre à ce que la fixation d'ammoniaque à partir du phosphate neutre d'ammonium soit bien plus marquée qu'avec le phosphate acide. Les résultats obtenus avec ce sel ne seraient évidemment pas comparables à ceux obtenus avec les sels d'acides forts :

2 gr. de terre en contact avec 20 cc. de liquide renfermant 4 cc. d'une solution de $PO^4H(NH^4)^2$ à $1^{gr},498$ d'azote par litre, fixent autant d'ammoniaque que par contact avec une solution renfermant pour 20 cc, 7 cc. de $SO^4(NH^4)^2$, et pour cette concentration, le coefficient de fixation de l'ammoniaque est de 0,55 pour le $PO^4H(NH^4)^2$, et seulement de 0,31 pour $SO^4(NH^4)^2$.

On voit quelles indications on peut tirer de ces faits pour le choix d'un engrais ammoniacal, suivant les circonstances. Suivant le sel employé, on pourra, non seulement agir sur la fixation plus ou moins grande de l'ammoniaque, mais encore sur la solubilisation des radicaux acides qui préexistent dans le complexe argileux.

Le chlorure du complexe argileux étant plus facilement hydrolysable que le sulfate, le NH^4Cl mobilisera moins l'acide phosphorique préexistant dans le sol sous forme de phosphate complexe, que ne le fera le $SO^4(NH^4)^2$.

Dans les méthodes d'analyse du sol qui tendent progressivement à remplacer les anciennes pratiques analytiques, on ne se préoccupe guère que des bases et des H remplaçables, c'est-à-dire de la

partie électro-positive du complexe argileux. D'après ce qui précède, on voit qu'il y aurait avantage à ne pas négliger la partie électro-négative, c'est-à-dire ce qu'on pourrait appeler les radicaux acides et les oxhydryles remplaçables. Les méthodes seraient d'ailleurs calquées les unes sur les autres. Le déplacement des radicaux acides s'obtiendrait vraisemblablement par l'emploi d'une solution alcaline, et de même qu'on bloque, en quelque sorte, les fonctions acides, par l'emploi d'un sel de baryum par ex., on bloquerait les OH par l'emploi d'un radical acide, qui pourrait être probablement PO^4 d'après ce qui a été dit plus haut.

IV. — *Avec une solution d'ammoniaque.*

La terre employée dans ces expériences, est la même que celle qui a servi aux précédentes déterminations. Elle a subi aussi un traitement prolongé à l'acide chlorhydrique, suivi de lavages, mais la concentration de l'acide chlorhydrique employé, et aussi la durée de contact, peuvent n'avoir pas été les mêmes que pour le premier échantillon.

Il a été ainsi fait pour permettre la comparaison des résultats avec ceux obtenus dans l'étude antérieure de ce même échantillon par la méthode exposée dans la première note indiquée ci-dessus. [Fixation par la terre d'une base (en l'espèce la soude), en présence des produits acides résultant de l'oxydation de l'hydroquinone]. Ces derniers résultats conduisent à une courbe comprenant une partie rectiligne horizontale, dont l'ordonnée (dénivellation du manomètre à mercure), est d'environ $0^{cm},3$, suivie d'une autre partie, sensiblement rectiligne aussi, dont le coefficient angulaire, comparé à celui de la courbe représentant l'oxydation de l'hydroquinone en présence de quantités variables de NaOH, accuse pour la terre, dans ces conditions, un coefficient de fixation de 0,22, le coefficient de fixation correspondant à la première partie de la courbe étant de 1. Le coude correspond à $5^{cc},3$ de NaOH.$n/10$.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus avec une solution d'ammoniaque, dans les mêmes conditions qu'avec les solutions équivalentes de NH^4Cl et de $SO^4(NH^4)^2$ (voir (I) et (II) plus haut) :

	cm		cm
1 cc.	1,7	5 cc.	12,70
2	4,3	6	14,4
3	7,35	7	15,55
4	10,2		

La courbe marquée (NH^4OH) dans la figure représente ces résultats. Elle est composée de deux tronçons rectilignes s'articulant sur le point d'abscisse 5,3.

Jusqu'à 1 cc. de solution ammoniacale, le coefficient de fixation est 0,51 ; de 1 cc. à $5^{cc},3$, il est de 0,83 et au-dessus il devient 0,34. Il semble paradoxal, au premier abord, que la fixation d'ammoniaque soit au début plus faible que dans la suite (coefficients de fixation 0,51 et 0,83) ; mais cela s'explique facilement par l'exis-

tence de radicaux Cl préexistant dans le complexe argileux. Au début la réaction schématique suivante a lieu :

$$A\begin{matrix}Cl\\OH\\H''\end{matrix} + NH^4OH = A\begin{matrix}OH\\OH\\H''\end{matrix} + NH^4Cl$$

puis après élimination de tous les radicaux Cl, l'action de l'ammoniaque prend son cours normal. Mais elle n'est pas intégrale comme lorsque interviennent les produits acides de l'oxydation de l'hydroquinone (coefficient de fixation = 1), et cela semble aussi paradoxal, car les sels de NaOH sont certainement plus hydrolysables que ceux de NH^4OH et, de ce chef, la fixation de la soude devrait être moins énergique que celle de l'ammoniaque. Mais les produits d'oxydation de l'hydroquinone en milieu alcalin ont des analogies étroites avec les matières humiques, et la fixation des radicaux de ces acides sur le complexe argileux à la place des OH, peut avoir lieu au même titre que celle d'autres radicaux acides, Cl, SO^4, PO^4, pour donner des sels :

$$A\begin{matrix}U\\Na\end{matrix}$$

moins hydrolysables que le complexe :

$$A\begin{matrix}OH\\NH^4\end{matrix}$$

U désignant un radical d'un acide UH analogue aux acides humiques. Et, sans qu'il soit besoin d'insister, on voit que ceci peut expliquer l'influence heureuse des matières humiques pour la correction des propriétés physiques de l'argile. Il convient de dire que la solution ammoniacale qui surnage la terre est colorée très nettement en jaune, ce qui démontre l'existence de matières humiques, mais en quantité trop faible semble-t-il pour expliquer la différence des coefficients de fixation 1 et 0, 83, par un partage de l'ammoniaque entre le complexe argileux et les radicaux d'acides humiques détachés de ce complexe comme l'ont été les radicaux Cl préexistant dans ce complexe. Du reste l'étude d'une terre dépourvue d'humus précisera, quand l'occasion se présentera. ce point particulier.

Les deux modes d'étude de la réaction des sols vis-à-vis des alcalis : — action directe de NH^4OH, ou récupération par l'hydroquinone de l'alcali préalablement fixé sur la terre, — montrent des étapes successives que n'indiquent pas les procédés de détermination généralement usités, qui consistent habituellement à traiter la terre par une dose massive de réactif pour bloquer, par le baryum par ex., la totalité des fonctions acides actuelles ou possibles. Le principal objet de ces déterminations semble être l'évaluation de ce qu'on appelle le besoin en chaux des sols. L'expression est

incorrecte : on identifie à tort besoin en chaux et besoin en alcalis. Dans la terre considérée dans ce travail, la satisfaction uniquement par la chaux, des besoins en alcalis de la terre, donnerait vraisemblablement des résultats déplorables. D'abord elle serait très lente parce que une grande partie de la chaux serait momentanément insolubilisée sous forme de CO^3Ca, puis elle aurait comme conséquence la suppression des réserves du sol en ammoniaque et potasse par ex. Ces réserves ne pourraient se constituer que très lentement, par substitution progressive au Ca, du K ou de NH^4 des engrais employés. Il serait beaucoup plus logique de satisfaire le besoin en alcalis, en quelque sorte absolu, qui se traduit par la partie horizontale de la courbe obtenue par action de l'hydroquinone, avec un mélange en proportions convenables de potasse, d'ammoniaque, ou de carbonates, ou à la rigueur de phosphates neutres d'ammonium et de potassium, dont les doses pourraient se calculer facilement par la position du coude terminant le segment horizontal de cette courbe.

On additionnera ensuite la terre d'une quantité largement suffisante de CO^3Ca, — en tenant compte de ses rôles multiples, — et d'engrais ammoniaco-potassiques correspondant aux besoins de la récolte courante.

L'étude annuelle du soi au point de vue de sa réaction vis-à-vis des alcalis par la méthode à l'hydroquinone par ex., la détermination des bases et des radicaux acides déplaçables, donneraient des indications utiles sur les réserves du sol, et, par suite, sur le choix, la nature, et la quantité des amendements et des engrais à employer.

N° 101. — Sur l'emploi de l'acide tartrique dans la synthèse des sols électronégatifs. IIIe Mémoire. Adsorption du tartrate et du succinate de sodium par l'hydroxyde d'aluminium; par A. DOUMANSKI et A. IAKOWLEFF.

(24.1.1928.)

Nous étudions depuis quelque temps une méthode générale de préparation d'hydrosols électronégatifs des hydroxydes des métaux lourds, basée sur la réaction entre un acide-alcool, un alcali et un hydrate du métal correspondant. Les produits primaires de cette réaction sont des corps de composition variable qui, en éliminant peu à peu l'acide-alcool, se transforment progressivement en hydroxyde du métal correspondant qui se dépose à l'état colloïdal. Ce dernier peut se présenter soit sous forme d'un sol, soit sous celle d'un gel. En nous servant de l'*acide tartrique* (1), nous avons ainsi réussi à obtenir les hydrosols de l'*hydroxyde de plomb* (avec A. Bountine), de l'*acide tungstique* (avec S. Diatchkowsky), du *cuivre* (2) avec A. Khalizeff), du *fer*, du *nickel*, de l'*acide titanique*

(1) Doumanski, Bountine et Kniga, *Koll. Zschr.*, 1927, t. 41, p. 108.

(2) Doumanski et Khalizef, *Bull. de l'Inst. Agr. de Voronège*, 1928, t. 9, p. 47.

et de l'*acide stannique* (3) (avec A. Kniga). Dans tous ces cas nous avons pu constater la formation de produits intermédiaires, se transformant progressivement en hydroxyde du métal correspondant (4).

Ce comportement particulier des acides-alcools vis-à-vis des hydroxydes métalliques devait se traduire par un comportement spécial de ces acides (ou de leurs sels) dans les phénomènes d'adsorption. Les acides-alcools, ayant une affinité chimique plus grande pour les hydroxydes métalliques devraient être adsorbés par ces derniers plus fortement que les acides ordinaires. C'est ainsi que l'acide succinique devrait être adsorbé plus faiblement que l'acide malique ou tartrique.

Comme les acides-alcools libres réagissent facilement avec les hydroxydes métalliques, en formant des sels, nous nous sommes servis des sels de sodium de ces acides.

L'étude de l'adsorption a été faite de la manière suivante.

Nous avons employé comme agent adsorbant :

1° L'hydrosol de l'hydroxyde d'aluminium, obtenu d'après la réaction $Al(NO^3)^3 + (NH^4)^2CO^3$, et purifié par dialyse;

2° Un précipité de $Al(OH)^3$ récemment préparé et bien lavé ;

3° Un précipité ancien (préparé il y a 4 mois) de $Al(OH)^3$, bien lavé.

Nous avons, d'autre part employé, comme produits à adsorber, les solutions aqueuses des sels de sodium de l'acide *d-tartrique* et *succinique*, dont les concentrations variaient entre 0,8 *n* et 0,01 *n*.

Un volume déterminé de la solution ou de la suspension du colloïde est mélangé avec un volume déterminé de la solution du sel de l'acide organique; au bout d'un certain temps on filtre le précipité formé et on fait l'analyse du liquide filtré.

Dans le cas du tartrate de sodium cette analyse a été faite soit par dosage pondéral du sel contenu dans la solution, soit par détermination polarimétrique de l'angle de déviation.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux I, II et III.

(3) Doumanski et Kniga, *Koll. Zschr.* 1928, t. 44, p. 273.

(4) La formation de sols et de gels des métaux lourds à l'aide des acides-alcools a également été étudiée par Trower et Cooke (*J. phys. Ch.*, t. 26, p. 928) ainsi que par Pickering (*Journ. chem. Soc*, t. 107. p. 942 et t. 109, p. 235).

TABLEAUX.

TABLEAU I.

Adsorption du tartrate de sodium par l'hydrosol de l'hydroxyde d'aluminium
(1 cc. de sol = 0gr,00635 de Al^2O^3 = m).

…ration …ale … sol. … …Na^2 …gr. …lents	C		x	$\frac{x}{m} = a$	
	Quantité de tartrate de Na restée dans 1 cc. de solution		Quantité de tartrate de Na adsorbée par 0gr,0635 do Al^2O^3	Quantité de tartrate de Na adsorbée par 1 gr. de Al^2O^3	
	Dosage polarimétrique	Dosage pondéral			
…1	0,00008405	0,00008405	0,001066	0,1678	Le sol se précipite aussitôt sous forme d'un précipité amorphe.
…2	0,000115	0,00011956	0,002186	0,3442	
…3	0,0001725		0,0032775	0,5161	
…4	0,000230	0,0002195	0,004371	0,6883	
…5	0,000299	0,0002934	0,005451	0,8584	
…6	0,0004255		0,0064755	1,0197	
…7	0,0004945		0,0075555	1,1898	
…8	0,000506	0,00050	0,008694	1,3691	
…9	0,000598		0,009402	1,4806	
…0	0,0006555		0,010844	1,7077	
…0	0,001725	0,001728	0,022827	3,5948	
…0	0,005175		0,029335	4,6196	
…0	0,01104		0,03497	5,5070	
…0	0,02070	0,0200	0,0368	5,7952	Forte formation de gel.
…0	0,03105	0,03104	0,03796	5,9779	
…0	0,04147		0,03903	6,1464	

Voir diagramme n° 1, courbe 1 et diagramme n° 2, courbe 1.

TABLEAU II.

Adsorption du tartrate de sodium par Al(OH)^3 récemment précipit
(1 cc. de la suspension contient $m = 0^{gr},01064$ de Al^2O^3).

Concentration initiale de $C^4H^4O^6Na^2$ en gr. équivalents	C — Quantité de tartrate de Na restée dans 1 cc. de solution — Dosage polarimétrique	C — Quantité de tartrate de Na restée dans 1 cc. de solution — Dosage pondéral	x — Quantité de $C^4H^4O^6Na^2$ adsorbée par $0^{gr},01064$ de Al^2O^3	$\frac{x}{m} = a$ — Quantité de $C^4H^4O^6Na^2$ adsorbée par 1 gr. de Al^2O^3	Etat de l adsorta après la re
0,01	0,0001955	0,0001867	0,0009545	0,08971	
0,02	0,000891	0,0004043	0,001909	0,1741	
0,03	0,000483		0,002967	0,2788	
0,04	0,000621	0,0006196	0,00401	0,3796	
0,05	0,0008625	0,000850	0,004887	0,4593	La
0,06	0,001005		0,005895	0,5540	suspens se dépo
0,07	0,001265		0,006785	0,6377	spontané
0,08	0,001322	0,001520	0,007877	0,7404	
0,10	0,001656	0,00160	0,009844	0,9252	
0,20	0,004083	0,004519	0,018917	1,778	
0,50	0,01552	0,01614	0,04193	3,945	
0,80	0,03772	0,03771	0,05431	5,104	La suspensi se transfo partiellem en gel.

Voir diagramme n° 1, courbe 2 et diagramme n° 2, courbe 2.

TABLEAU III.

rption du tartrate de sodium par $Al(OH)^3$ précipité depuis 4 mois
(1 cc. de la supension contient $m = 0^{gr},01021$ de Al^2O^3).

ation e Na² . nts	C		x	$\frac{x}{m} = a$	
	Quantité de $C^4H^4O^6Na^2$ restée dans 1 cc. de solution		Quantité de $C^4H^4O^6Na^2$ adsorbée par $0^{gr},010216$ de Al^2O^3	Quantité de $C^4H^4O^6Na^2$ adsorbée par 1 gr. de Al^2O^3	
	Dosage polarimétrique	Dosage pondéral			
1	0,00046	0,0004402	0,00069	0,0675	La suspension se dépose spontanément.
2	0,00092	0,0012	0,00138	0,1351	
3	0,00161		0,00184	0,1801	
4	0,001779	0,00175	0,00283	0,2770	
5	0,002243	0,0020	0,00351	0,3436	
6	0,002712	0,0035	0,0042	0,411	
7	0,00328		0,00483	0,4728	
8	0,00368	0,0038	0,00552	0,5403	
9	0,003968		0,00604	0,5912	
0	0,0046	0,0045	0,00690	0,6754	
0	0,01012	0,010	0,0130	1,272	
0	0,01552		0,0190	1,860	
0	0,02185	0,0205	0,02416	2,365	La suspension se transforme légèrement en gel.
0	0,02817	0,0280	0,02934	2,872	
0	0,03565	0,03613	0,03336	3,265	

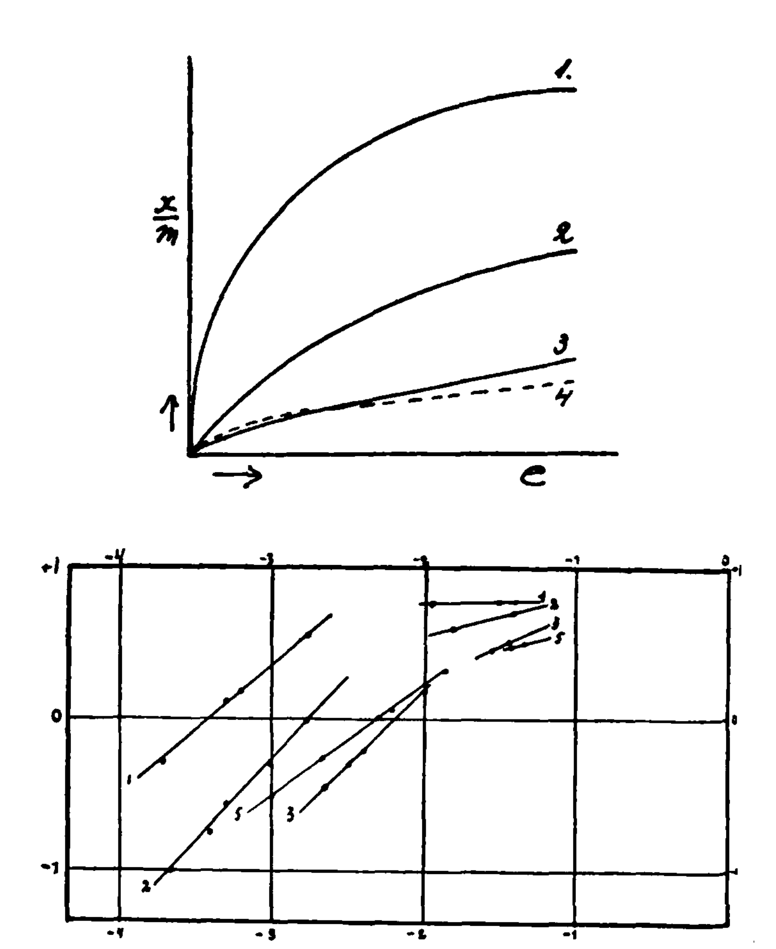
Voir diagramme n° 1, courbe 3 et diagramme n° 2, courbe 3.

En traçant les courbes représentatives, qui expriment les rapports entre $\frac{x}{m}$, lgC et lg $\frac{x}{m}$, nous obtenons la série des courbes (diagramme n° 1), qui correspondent à l'équation générale de l'adsorption :

$$\frac{x}{m} = \mathrm{K} \cdot \mathrm{C}^{\frac{1}{n}} \qquad (1)$$

ainsi que la série de lignes droites (diagramme n° 2) qui correspondent à l'équation :

$$\mathrm{ig}\,\frac{x}{m} = \mathrm{ig}\,\mathrm{K} + \frac{1}{n}\,\mathrm{ig}\,.\,\mathrm{C} \qquad (2)$$



En calculant les valeurs des constantes K et $\frac{1}{n}$, nous obtenons es valeurs suivantes :

TABLEAU IV.

Etat de l'agent absorbant	Concentrations faibles		Concentrations élevées	
	$\frac{1}{n}$	K	$\frac{1}{n_1}$	K_1
Hydrosol	0,87	959	0,08	80
Hydroxyde récemment préparé	0,94	462	0,40	127
Hydroxyde ancien	0,93	94	0,66	75

Ces chiffres montrent que l'augmentation du *degré de dispersité* provoque une augmentation de la valeur de K, tandis que celle de $\frac{1}{n}$ reste constante.

Quand les concentrations initiales sont élevées (à partir de 0,4 *n*) l'aspect du précipité amorphe de $Al(OH)^3$ change nettement et il se forme un gel. Ce phénomène de *formation de gel* se manifeste par un changement de l'allure de la courbe d'adsorption et par une variation brusque des constantes. Le tableau IV montre nettement que, dans les trois cas, les valeurs de $\frac{1}{n_1}$ sont beaucoup plus faibles que celles de $\frac{1}{n}$.

En observant la formation de gel, qui se produit avec des concentrations élevées en sel, nous avons constaté que ce phénomène est le plus prononcé quand on se sert de l'*hydrosol* de $Al(OH)^3$; il est plus faible avec le $Al(OH)^3$ récemment précipité (Tableau II) et encore plus faible avec le $Al(OH)^3$ de préparation ancienne (Tableau III). En comparant cette aptitude de former un gel à la valeur de $\frac{1}{n_1}$, nous constatons quecette valeur diffère d'autant moins de la valeur de $\frac{1}{n}$ que l'aptitude du précipité de former un gel est plus faible. La même conclusion s'applique à la valeur de K_1.

Pour étudier l'influence exercée par les groupements OH de l'acide, nous avons également étudié l'adsorption du *succinate* de sodium par l'hydrosol de $Al(OH)^3$. Les valeurs obtenues sont consignées dans le Tableau V.

TABLEAU V.

Adsorption du succinate de sodium par l'hydrosol de $Al(OH)^3$
(1 cc. de sol contient m = 0^{gr},00635 de Al^2O^3).

Concentration initiale de $C^4H^4O^4Na^2$ en gr. équivalents	C Quantité de $C^4H^4O^4Na^2$ restée dans 1 cc. de solution	x Quantité de $C^4H^4O^4Na^2$ adsorbée par 0^{gr},00635 de Al^2O^3	$\frac{x}{m} = a$ Quantité de $C^4H^4O^4Na^2$ adsorbée par 1 gr. de Al^2O^3	
0,01	0,0003685	0,000982	0,1546	Le sol se coagule avec formation d'un précipité gélatineux.
0,02	0,0008103	0,001891	0,2978	
0,04	0,00200	0,003402	0,5357	
0,05	0,00263	0,004123	0,6492	
0,08	0,004709	0,006096	0,9600	
0,10	0,00620	0,007306	1,150	
0,20	0,0143	0,01270	2,000	
0,40	0,0353	0,01873	2,948	Il se forme un gel.
0,50	0,0475	0,02003	3,154	

Voir diagramme n° 1, courbe 4 et diagramme n° 2, courbe 4.

Ces résultats concordent avec les équations de l'adsorption.

$$\frac{X}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

et

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C$$

Les constantes K et $\frac{1}{n}$, calculées ont les valeurs suivantes :

$$\frac{1}{n} = 0,66 ; \qquad K = 33$$

Avec des concentrations élevées en sel on observe, comme dans les cas précédents, une gélatinisation du précipité. Dans ce cas les constantes ont les valeurs suivantes :

$$\frac{1}{n_1} = 0,33 ; \qquad K_1 = 24$$

Comme le montrent les courbes représentatives de K et de $\frac{1}{n}$, l'adsorption est, dans ce cas, beaucoup plus faible que dans les cas précédents.

L'étude de la *tension superficielle* des solutions aqueuses du *tartrate* et du *succinate* de sodium effectuée à l'aide du stalagnomètre de Traube, a montré qu'elle est plus forte que celle de l'eau et qu'elle diminue avec la diminution de la concentration. La différence entre le tartrate et le succinate n'est pas considérable.

Tension superficielle relative $\frac{\sigma_{solution}}{\sigma_{eau}}$ *pour des concentrations variant entre 0,9 et 0,4, à 18°,*

$C^4H^4O^6Na^2$.......... $\frac{\sigma_{solution}}{\sigma_{eau}}$ = de i,014 à 1,006

$C^4H^4O^4Na^2$.......... $\frac{\sigma_{solution}}{\sigma_{eau}}$ = de 1,023 à 1,017

Il s'ensuit que :

1° Les sels des acides succinique et tartrique n'influent que très peu sur la tension superficielle de l'eau ;

2° L'addition de ces sels augmente la tension superficielle de i'eau ;

3° Les deux sels sont *adsorbés positivement* par $Al(OH)^3$;

4° Le degré de dispersité, ainsi que « l'âge » de l'hydrate exercent une forte influence sur le phénomène de l'adsorption ;

5° La présence de groupements OH, qui influe fortement sur les phénomènes d'adsorption, favorise en même temps la formation des sols des hydroxydes des métaux lourds.

En étudiant un grand nombre de cas d'adsorption par le *charbon*, N. Chiloff et B. Nekrassoff (5) ont pu montrer le rôle que jouent les *propriétés chimiques* du produit adsorbé. Ces auteurs signalent entre autres, l'influence exercée par le groupe oxhydryle.

L'étude de la formation des hydrosols en présence de sels d'acides-alcools optiquement actifs a montré, qu'au cours de cette réaction. l'*angle de déviation polarimétrique* subit des changements considérables. Ce fait permettait de conclure que les isomères optiques devaient être adsorbés d'une manière différente. Et, en effet, quand on ajoute une suspension de $Al(OH)^3$ à un mélange de solutions de sels sodiques d'acide *d-tartrique* et d'*acide tartrique inactif*, le sel de l'acide actif est adsorbé *presque intégralement*, tandis que celui de la forme inactive reste en solution. Nous avons mis à profit ce phénomène pour purifier l'acide tartrique inactif et le débarrasser de ses isomères actifs. Chiloff et Nekrassoff (*l. c.*) ont observé des faits analogues dans le cas de l'adsorption par le charbon.

Les faits exposés ci-dessus montrent nettement qu'il existe un parallélisme étroit entre l'influence du groupe OH sur la formation des colloïdes d'une part et sur l'adsorption par l'hydroxyde métallique d'autre part

(5) CHILOFF et NEKRASSOFF, *Zschr. f. phys. Ch.*, 1927, t. 130, p. 65.

N° 102. — Sur la courbe d'absorption ultra-violette des pulégonénols; par Jean SAVARD.

(21.5.1928.)

Il est uue fonction qui depuis quelques années jouit de la faveur des chimistes. C'est la fonction énol. Nous lui avons voué nous-mêmes pendant de longs mois un sentiment assez vif, qui fat d'ailleurs payé de retour (1). Le nombre des réactions expliquées par le processus énolique augmente chaque jour.

Mais les moyens de caractérisation des formes énoliques sont encore très peu sûrs. Le chimiste en est le plus souvent réduit, pour prouver la présence d'un énol, à s'appuyer sur des variations anormales de propriétés physiques : exaltation de réfraction moléculaire, exaltation de l'intensité d'absorption d'une bande due à une double liaison. De ses mesures, l'expérimentateur peut en général conclure que sa solution contient une molécule d'énol pour n molécules de forme normale. Comme le rapport $1/n$ est souvent plus petit que la limite de précision des dosages chimiques, en cas de scepticisme systématique, il ne reste comme argument suprême qu'à poser la question de confiance.

Ayant nous-mêmes mis au point une méthode de préparation de quelques énols libres et purs (2), nous avons jugé utile de compléter cette étude en recherchant un moyen de distinguer une forme cétonique d'une forme énolique et cela en l'absence de tout agent chimique pouvant jouer le rôle d'énolisant, et sans s'appuyer sur la plus ou moins grande valeur d'une constante physique.

Le pulégonénol et l'isopulégonénol étant particulièrement stables, nous avons déterminé leurs courbes d'absorption ultra-violette.

Il convenait tout d'abord d'éprouver leur résistance vis-à-vis de l'action chimique de la source lumineuse. Nous nous sommes assurés de l'identité de deux clichés pris au début et à la fin de la série des photographies réalisées avec la même solution. Par mesure de précaution supplémentaire, la solution a été plusieurs fois renouvelée au cours de l'opération.

Pulégonénol.

Le pulégonénol (3) libre et pur (critère de pureté chimique dosage par les organomagnésiens ou les organozinciques) com-

(1) SAVARD, *Thèse*, Lyon, 1926.

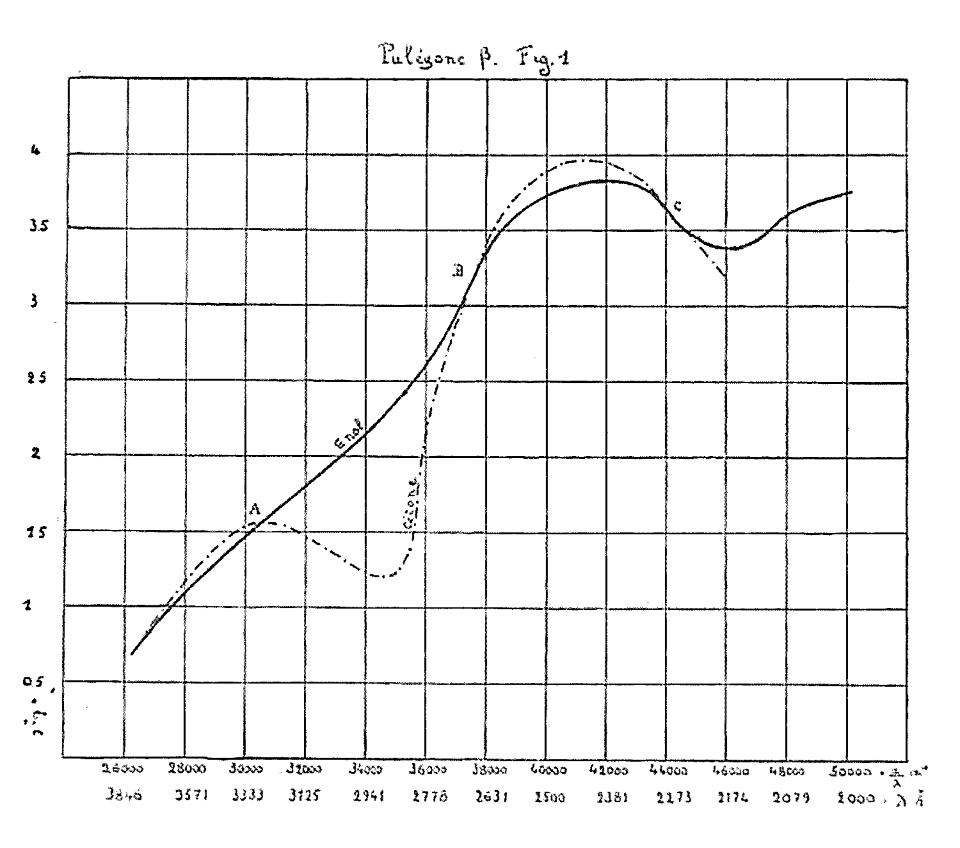
(2) GRIGNARD et SAVARD, *C R.*, 1924, t. **179**, p. 1573; *Bull. Soc. chim.* 1925, t. **37**, p. 597.

(3) Préparé à partir de la pulégone β pure :

```
        CH³
        |
        CH
      /    \
  CH²       CH
  |         ||
  CH²       C-OH
      \    /
        C
        ||
  CH³  C-CH³
```

$n_D^{13} = 1,4831.$ $d_4^{1.} = 0,916.$ $\Delta R_m = 0,64$

mence à absorber les radiations dans la même région que la pulégone cétonique, c'est-à-dire vers 3925 Å en solution hexanique décinormale. La bande d'absorption bien définie correspondant au groupe CO a naturellement complètement disparu, et la courbe se développe sans aucune discontinuité jusqu'au sommet de la bande correspondant à la double liaison (situé vers : $1/\lambda = 42'000$; $\lambda = 2380$; $\log \varepsilon = 3{,}844$. (*Fig.* 1).



La courbe redescend ensuite jusqu'à un minimum ($1/\lambda = 46'000$ $\lambda = 2174$; log. $\varepsilon = 3{,}4$ environ), puis croît à nouveau pour donner le début du développement de la bande due à l'OH. Le maximum de cette bande ne peut être déterminé, car il se trouve dans l'ultra-violet lointain, vers 1800 Å probablement.

Ainsi donc, les caractéristiques de l'énol sont, au point de vue spectrographique : tout d'abord naturellement de ne pas présenter le bande du CO, mais avant tout de présenter nettement, autant que l'on peut la suivre, la bande de l'OH.

Nous allons examiner de plus près l'intensité de l'absorption due à la double liaison.

Comparons la courbe de la pulégone cétonique et celle de l'énol.

Fait surprenant, l'intensité de la bande due à la double liaison est plus faible pour l'énol en contenant deux que pour la cétone en contenant une seule (maximum : $1/\lambda = 41'254$; $\log \varepsilon = 3{,}950$). Les

deux courbes se coupent en 3 points, A, B, C, par lesquels devront passer toutes les courbes des mélanges céto-énols.

Remarque particulière : le point A est le point maximum de la bande du CO de la forme cétonique ($1/\lambda = 30664$ log $\varepsilon = 1{,}50$).

Ainsi donc, au point de vue des intensités :

1° Une proportion de forme cétonique, si petite soit-elle, introduit dans la courbe un point singulier qui est justement le point maximum de la bande du CO.

2° L'énolisation de la pulégone, possédant une double liaison, abaisse le maximum d'absorption de cette double liaison.

On voit donc que le critère des exaltations d'intensité pour prouver la présence d'une forme énolique n'est pas défini. On ne saurait nier que l'apparition d'une bande éthylénique dans le spectre d'une cétone ou d'un aldéhyde n'en possédant pas, soit une forte présomption en faveur de son énolisation, ou même une certitude (4).

Mais dans le cas d'une cétone non saturée, le groupement énolique doit avant tout être étudié dans son ensemble $=C(OH)$ et caractérisé par sa fonction OH.

Il n'est pas alors possible de considérer la fonction éthylénique comme un critère suffisant car il serait faux de lui attribuer des propriétés additives.

Remarque. — Dans une précédente communication (5) pour expliquer l'exaltation de la double liaison de la pulégone naturelle (comparée à la pulégone β pure), nous avions émis deux hypothèses :

1° Formation d'une combinaison moléculaire de pulégone et isopulégone ou d'énol.

1° Présence d'un peu d'énol libre.

Il ressort de notre présente note que cette dernière éventualité ne doit pas être envisagée.

Isopulégonénol.

La courbe de l'isopulégonénol (6) (*fig.* 2) présente, par rapport à celle de l'isopulégone, les mêmes variations que celle du pulégonénol par rapport à celle de la pulégone. Tout d'abord légèrement inférieure à celle de la cétone, elle coupe bientôt celle-ci en un point correspondant lui aussi au maximum d'absorption de l'ancienne bande cétonique. Ce maximum, qui est mal défini en rai-

(4) Cf. S. A. Schou, *C. R.*, 1927, t. **184**, p. 1452.

(5) Savard, *Bull. Soc. Chim.* Séance de Lyon, 16 mars 1928.

(6) Préparé à partir de la pulégone α (isopulégone) :

```
        CH³                           CH³
        |                             |
        CH                            CH
       /  \                          /  \
  CH²       CH                 CH²       CH²
   |        ||        ou :      |         |
  CH²       C(OH)              CH²       C(OH)
       \  /                          \  //
        CH                            C
        |                             |
   CH³-C=CH²                     CH³-C=CH²
```

$n_D^{14} = 1{,}4673$. $d_4^{14} = 0{,}8965$. $\Delta R_m = 0{,}3$

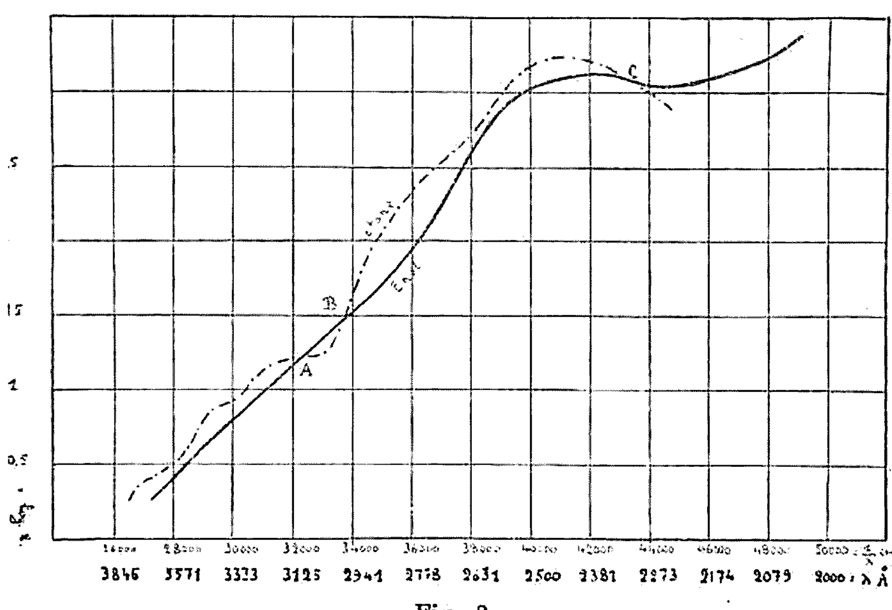


Fig. 2.

son de la pénétration mutuelle des deux bandes d'absorption de l'isopulégone est voisin de $\frac{1}{\lambda} = 32'800$ cm^{-1}; log $\varepsilon = 1,244$.

La courbe se développe régulièrement jusqu'au point maximum de la bande due aux doubles liaisons $\left[\frac{1}{\lambda} = 42,300,\ \lambda = 2,364.\ \log \varepsilon = 3,120\right]$ puis donne la première partie ascendante de la bande de l'OH.

	Maximum (CO)		Maximum (C = C)		Bande de l'OH
	1/λ cm⁻¹	log ε	1/λ cm⁻¹	log ε	
Pulégone-β	30'664	1,560	41'254	3,950	Pas de bande
Pulégonénol-β	Pas de bande		42'000	3,844	Bande visible jusqu'à 1/λ = 50' 200 log ε = 3,766 envir.
Isopulégone-α	Palier, mais pas de maximum défini		41'237	3,243	Pas de bande
Isopulégonénol-α .	Pas de bande		42'300	3,120	Bande visible jusqu'à 1/λ = 49' 500 log ε = 3,5 envir.

Nous ne referons pas à propos de l'isopulégonénol les remarques déjà formulées sur la courbe du pulégonénol. Bornons-nous à signaler que ces deux courbes sont tout à fait comparables et que dans un cas comme dans l'autre, l'introduction de la fonction énolique produit le même effet perturbateur : c'est-à-dire un abaissement du maximum d'absorption due à la liaison éthylénique préexistant dans la molécule.

Les points remarquables des courbes énoliques et cétoniques sont rassemblés dans le tableau ci-dessus.

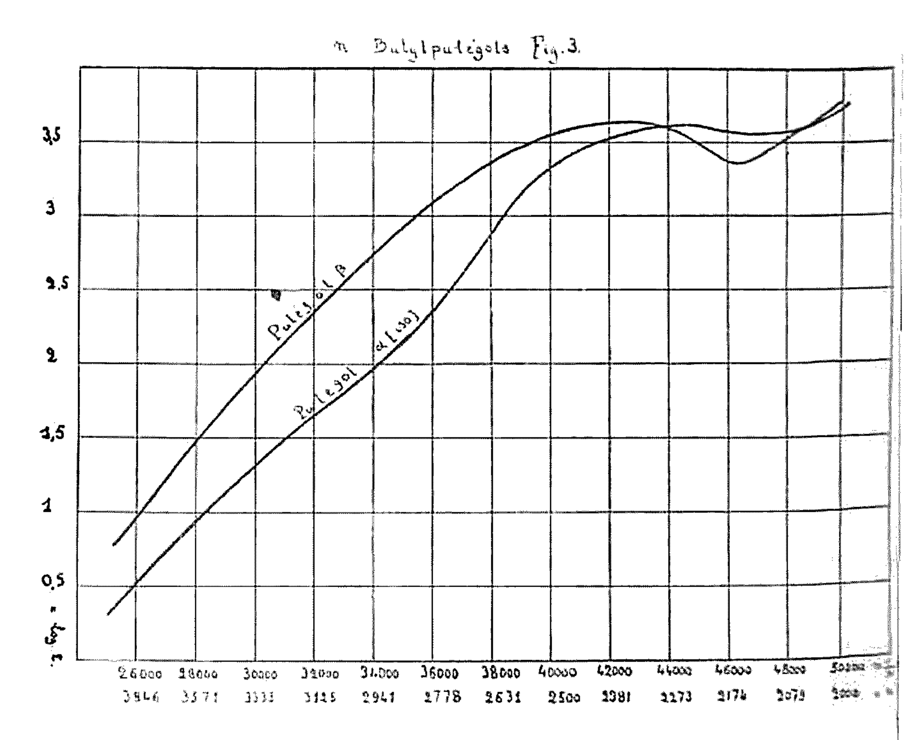
Butylpulégol et butylisopulégol.

La préparation de nos énols ayant fourni comme produit secondaire du *n*-butylpulégol et du *n*-butylisopulégol (7) :

CH^3
|
CH
CH^2 / \ CH^2
CH^2 \ / $C<^{OH}_{C^4H^9}$
C
||
CH^3-C-CH^3

CH^3
|
CH
CH^2 / \ CH^2
CH^2 \ / $C<^{OH}_{C^4H^9}$
CH
|
$CH^3-C=CH^2$

nous avons également déterminé leurs courbes d'absorption (*fig.* 3).



(7) Cf., SAVARD, *Thèse*, Lyon, 1926.

L'étude des alcools éthyléniques est en effet intéressante, car nous ne savons pas encore exactement quelle est l'influence des positions relatives d'un OH et d'une liaison éthylénique. Suivant notre attente, les courbes possèdent une bande due à la double liaison et une bande due à l'OH, qui peut être suivie jusqu'à la limite ultraviolette du spectre photographié.

	Maximum (C = C)		Bande de l'OH
	$1/\lambda$ cm^{-1}	log ε	
Butylpulégol	43'000	3,640	Visible jusqu'à $\frac{1}{\lambda} = 50'200$ log $\varepsilon = 3,766$
Isobutylpulégol...	44'800	3,630	Visible jusqu'à $\frac{1}{\lambda} = 50'500$ log $\varepsilon = 3,766$

Le remplacement de la fonction cétone de la pulégone par la fonction alcool abaisse le maximum d'absorption de la double liaison. C'est exactement l'inverse qui apparaît avec l'isopulégone. Dans les deux alcools, les courbes correspondantes à la partie visible de la bande de l'OH sont sensiblement confondues. Les valeurs de log ε max. pour la double liaison sont à peu de choses près égales.

Ce qui différencie des deux courbes, c'est la position relative des deux bandes. Dans l'isobutylpulégol, la bande de la double liaison est repoussée de 93 Å vers le rouge, par rapport à celle de l'iso.

Toutes les études entreprises sur les cétones éthyléniques ont montré que ce déplacement d'une bande (CO) par rapport à une autre qui reste fixe (C = C) est un phénomène général qui peut même permettre de déterminer la constitution de ces cétones. En est-il de même avec les alcools ? La bande d'absorption qui est située le plus dans l'ultraviolet, repousse-t-elle toujours la bande d'absorption d'une autre fonction vers le rouge, et cela d'autant plus que les deux fonctions correspondantes sont plus voisines dans la molécule?

Nous ne saurions conclure, le nombre d'alcools éthyléniques étudiés étant encore très restreint. Nous espérons avoir bientôt en mains les alcools nécessaires pour poursuivre ces recherches.

Si nous envisageons de ce point de vue les courbes de nos deux énols, nous remarquons que les maxima des deux bandes éthyléniques ont sensiblement le même λ. Il faudrait en déduire que l'isopulégonénol possède la constitution 1.

Mais d'après l'allure générale des courbes : bande éthylénique de l'isoénol beaucoup moins différenciée, on pourrait supposer que

celui-ci ne possède pas de liaison conjuguée et se représente par la formule 2, Nous serions probablement en présence d'un mélange

```
          CH3                          CH3
           |                            |
          CH                           CH
     CH2 /  \ CH2                CH2 /  \ CH
        |  1  |                     |  2  ||
     CH2 \  // COH               CH2 \  / COH
           C                           CH
           |                            |
      CH3-C=CH2                    CH3-C=CH2
```

des deux formes, la forme 1 étant vraisemblablement prédominante.

Ce résultat ne serait pas en contradiction avec nos recherches anciennes. Nous avons en effet constaté que l'isopulégonénol présente une exaltation de réfraction moléculaire égale à 0,3. Cette valeur nous avait semblé trop faible pour être en droit d'attribuer à l'énol deux liaisons conjuguées. Elle correspondrait au contraire à un mélange des formes 1 et 2.

(Laboratoire de Chimie physique, de l'Université de Zurich.)

N° 103. — Sur la constitution des cristaux hydratés; par M. A. RACOUSINE.

(27.4.1928.)

J'ai réussi l'année passée à démontrer que *la charge relative de la molécule anhydride* avec l'eau de cristallisation peut servir comme critérium pour juger du degré de constance des cristaux hydratés du sel exposé à l'air, c'est-à-dire de son efflorescence [1]. Pour une charge de l'anhydride, inférieure à 100 0/0, les cristaux hydratés se trouvent, à ce qu'il paraît, dans un état d'*équilibre dynamique* et se conservent à l'air sans variation. Ceux-ci forment le groupe des *hydrates normaux*, comme le borax, les aluns, etc. Pour une charge de 50 0/0 et moins, comme le vitriol bleu, les hydrates ne subissent pas de variation même quand ils sont conservés sur l'acide sulfurique. Ceux-ci forment le groupe des *hydrates stables*. Quant aux hydrates ayant une charge supérieure à 100 0/0, comme le carbonate de sodium, le sel de Glauber, l'orthophosphate et l'orthoarséniate de sodium, etc., ils s'effleurissent à l'air, et ce processus est *irréversible*. Ceux-ci constituent le groupe des *perhydrates*. Il est évident que l'on peut prévoir le degré de la constance des cristaux hydratés. Plus la charge de l'anhydride est supérieure à la limite de 100 0/0, plus il s'effleurit facilement à l'air et vice versa. On a donné ci-dessus quatre exemples de charge supérieure

(1) *Zeit. f. angew. Chem.*, 1927, t. 40, p. 967.

de beaucoup à 100 0/0 : deux d'entre eux ont été examinés par moi et Brodsky, les autres par Mitscherlich (2), en 1819.

Pour une charge de l'anhydride inférieure de beaucoup à 50 0/0, les cristaux hydratés montrent une constance spéciale. Ainsi, par ex., Jakovenko (3) a montré que l'oxalate d'ammonium (charge 16,98 0/0) ne cède pas même à 150° son eau de cristallisation au carbure de calcium. Un exemple, rare parmi les *hydrates inorganiques*, ayant uue constance extraordinaire même en étant chauffé, a été observé par Dede et Faber (4) sur l'oxalochlorure de Ce, CeCl $(C^2O^4).3$ aq. (charge 20,53 0/0) : ces cristaux hydratés cèdent toute leur eau seulement entre 190 et 210°.

Mais la constance des cristaux hydratés d'un sel est spécialement grande quand la charge forme seulement 4-5 0/0. Zambonini et Restaino (5) donnent les deux exemples remarquables suivants, quand l'anhydrisation complète advient seulement pour une température d'environ 400° :

N°	Cristaux hydratés	Poids moléculaire	Charge de l'anhydride	Température de l'anhydrisation
1.	$4Ce^2(SO^4)^3.5Na^2SO^4.8$ aq.	2974	4.84 0/0	400°
2.	$Ce^2(SO^4)^3Na^2SO^4.2$ aq.....	708	5.03	400

La constance des aluns avec leurs $24H^2O$ apparaît maintenant claire. Il existe, comme on le sait, des cristaux hydratés assez stables des sels ayant $21\text{-}36H^2O$, qui cèdent leur eau seulement vers 100°, par ex., les sels doubles de $PtCl^4$ avec les chlorures de Fe^{+++}, Cr, Al et In (6) ; dans tous ces cas la constance des hydrates s'explique facilement et simplement par l'*équilibre dynamique* dépendant de la charge insignifiante de la molécule anhydride, malgré que *chimiquement cette molécule soit* (voir ci-dessous) *fortement sursaturée*.

Involontairement nous devons nous poser la question du caractère de *liaison de l'eau de cristallisation*, question, qui, si nous ne parlons pas de la théorie d'Alfred Werner sur les valences secondaires, n'a presque jamais été traitée dans la littérature jusqu'à maintenant. Tandis qu'il résulte qu'Adolphe Wurtz (7) a déjà développé en 1879 des idées très ingénieuses sur ce problème ; mais ces idées ont été malheureusement oubliées avec le temps.

Wurtz est parti du fait généralement connu, que la tendance à la

(2) *Ostwalds Klassiker d. exakt. Wiss. Nr.* 94, p. 30-32.
(3) *Chem. Ztbl.*, 1925, t. 2, p. 2010.
(4) *D. ch. G.*, t. 60, p. 1654.
(5) *Chem. Ztbl.*, 1927, t. 2, p. 2538.
(6) *Graham-Otto's ausf. Lehrb. d. Ch.*, 2, 4. Abt. (1889) p. 1189,
(7) A. Wurtz, Théor. atomique (Trad. russe de la 2e éd.) Kijew 1882, p. 245.

formation des hydrates dépend plutôt de la nature de la base que de la nature de l'acide (il suffit de se rappeler seulement les sulfates de Na et K) ; c'est pourquoi il admettait que le métal attire les particules de l'eau, ce qui peut dépendre du développement des atomicités complémentaires dans le métal du sel et dans l'oxygène de l'eau. D'après cette hypothèse Wurtz construit, par ex., la formule suivante pour le vitriol bleu :

```
                    ,OH²
                   /  |
                  /  OH²
O\     O\        /    |
   S<    >Cu         OH²
O/     O/        \    |
                  \  OH²
                   \  |
                    `OH²
```

Dans cette formule les molécules de l'eau sont liées entre elles et avec le $CuSO^4$, tandis qu'auparavant elles étaient libres ; elles ont donc, par conséquent, perdu une certaine part d'énergie et ont changé d'état en passant du liquide au solide. Comme résultat de ces deux conditions il y a dégagement de chaleur.

Il est bien entendu que dans la formule précédente la chaîne des molécules d'eau peut être augmentée arbitrairement, si bien que la formule hypothétique est applicable à tous les cristaux hydratés des sels sans exception.

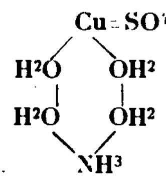
L'arrangement des groupes —OH^2 dans la formule de Wurtz rappelle l'arrangement des groupes —CO dans les carbonyles de Ni, Co et Fe, proposé en son temps par Ferreira da Silva (8) et appuyé ensuite par Mond. Cette formule a l'avantage de conserver la biatomicité des trois métaux rappelés et de pouvoir être écrite sous forme annulaire. La formule de Wurtz aussi peut être écrite sous cette forme et elle prend alors l'aspect suivant :

```
    Cu=SO⁴
   /      \
H²O        OH²
 |          |
H²O        OH²
   \      /
     OH²
```

Dans le vitriol bleu existent seulement, comme on le sait, les mono-, tri- et pentahydrates, et chez ce dernier chaque molécule peut être remplacée par l'ammoniaque. Tous ces 5 composés existent et ont été bien étudiés par Berzelius, Henri Rose et Mendelé-

(8) L. G. Jacoube, *Chem. Ztbl.*, 1893, t. 555 ; Sur l'import. de comb métallorg. dans le progrès de la théor. atom, (Moscou 1904) p. 48.

jew (9). A ce dernier appartient aussi l'honneur d'avoir tiré de l'oubli ces composés très intéressants. Si on part de l'azote pentavalent, la formule annulaire sus-indiquée est applicable aussi à ces composés. Nous aurons alors, par ex., pour le composé $CuSO^4.NH^3$, $4\,H^2O$ la formule suivante :



Il rappelle ici ces composés qui contiennent, eu outre, de l'eau de cristallisation aussi de l'*ammoniaque de cristallisation*, parce que jusqu'à présent on admettait généralement que certains chlorures des métaux lourds seulement possédaient la capacité de lier l'ammoniaque de cristallisation. Il ne faut pourtant pas oublier que la dénomination « ammoniaque de cristallisation » n'est pas toujours appliquée correctement aux composés décrits dans la littérature, parce que : 1° dans la majorité des cas les composés correspondant avec eau de cristallisation ne sont pas connus ; 2° certains de ces composés commencent à perdre l'ammoniaque seulement à des températures considérablement supérieures à 100°, ce qui n'arrive jamais avec les cristaux hydratés, en général, et avec les inorganiques, en particulier. A ce qu'il paraît, dans ces composés il ne s'agit pas d'ammoniaque de cristallisation mais d'*ammoniaque de constitution*.

Il va sans dire que le schéma de Wurtz est applicable aussi aux sels doubles, par ex., aux aluns. Et il est clair que sur les $24\,H^2O$ des aluns, seulement $6\,H^2O$ sont liés avec le métal alcalin, puisque $Al^2(SO^4)^3$ cristallise avec $18\,H^2O$.

La théorie de Wurtz sur le caractère de liaison de l'eau de cristallisation, si brillamment commencée, doit être continuée ; dans chaque cas particulier nous devons être en état de distinguer l'eau de cristallisation de l'eau de constitution. Il ne faut pas oublier que pour la véritable eau de cristallation *la capacité de s'effleurir* est spécialement caractéristique, mais cette façon de voir ne s'est pas encore affirmée dans la littérature avec toute la rigueur nécessaire, malgré la très grande importance de cette question pour le caractère de nos observations tensimétriques et pour les déductions correspondants de ces observations.

La tension de vapeur des cristaux hydratés d'un sel est la mesure de son efflorescence, c'est-à-dire, de l'*efflorescence non accélérée par aucun moyen de cristal non abîmé.* Ordinairement on ne met la substance dans le tensimètre qu'après l'avoir préalablement tri-

(9) MENDELEJEW, Les bases de la ch. (4 éd.) 1882, p 1023.

turée avec soin (10). Tandis que l'on sait que pour une lésion minime du cristal, même le vitriol bleu (voir ci-dessus) conservé sur l'acide sulfurique, c'est-à-dire dans les conditions ordinaires de nos observations tensimétriques, par ex., dans le tensimètre de Bremer-Frowein, si ingénieusement et si simplement construit, commence à céder son ean de cristallisation.

On peut maintenant comprendre pourquoi Frowein (11) a observé une insignifiante tension de vapeur sur le vitriol bleu, dont la tension de vapeur ne peut être que 0, comme cela a lieu pour tous les hydrates normaux et stables. On peut ensuite expliquer pourquoi Lescœur (12) a observé une certaine tension de vapeur sur le borax. On peut ainsi expliquer les grandeurs trop petites observées par Mitscherlich (13) sur le sel de Glauber et par Debray (14) sur l'orthophosphate de sodium : ces investigateurs ont eflectué leurs observations dans l'espace vide et c'est par cela que leurs données tensimétriques ne sont pas directement comparables aux données correspondantes des examinateurs ultérieurs. Finalement, on doit dire que la tension de vapeur observée dans le vide est toujours moindre que « la tension de vapeur véritable » des cristaux hydratés s'efileurissant à l'air *dont nous devons tendre à la détermination.*

Ainsi, seulement, la véritable eau de cristallisation est capable de s'effleurir, par ex., chez les perhydrates (voir ci-dessus). Nous avons des raisons suffisantes pour admettre que le sel de Glauber ne contient pas d'eau de constitution, puisque toute son eau s'effleurit. Au contraire, le carbonate de sodium perd à l'air seulement $8H^2O$, d'où résulte que les $2H^2O$ restants représentent eau de constitution, comme j'ai réussi à le démontrer.

Mais de cela on peut encore conclure que la tension de vapeur du carbonate de sodium exprime seulement la perte de $8H^2O$, tandis que dans le cas des sulfates de Ni et Co, elle exprime la perte d'une seule molécule d'eau pour chaque sulfate, parce que chacun d'eux conservé à l'air donne un hexahydrate stable, ce processus étant, comme tout processus d'efflorescence, irréversible.

Il est bien entendu que chaque cristal hydraté doit maintenant être examiné dans la direction sus-indiquée pour que nous puissions avoir une représentation juste : 1° sur la charge relative de la molécule anhydride; 2° sur le caractère de liaison de l'eau de cristallisation et de l'eau de constitution ; 3° sur la tension de vapeur véritable du cristal hydraté et 4° sur le caractère de son processus d'efflorescence, qui d'aucune façon ne peut être considéré comme une dissociation thermique.

(10) OSTWALD-LUTHER, *Hand. u. Hilfsb. d. phys. ch. Mess.*, 1902, 174.
(11) *Zeit. f. Phys. Chem.*, 1887, t. 1, p. 1.
(12) *Ann. Chim. Phys.* (7), 1896, t. 9, p. 543.
(13) MITSCHERLICH, Lehrbuch d. Ch., 1844, 544 (4 Aufl).
(14) *C R.*, 1868, t. 66, p. 194-97.

N° 104. — Sur quelques carbonatocobaltiammines; par Jean KRANIG.

(25.6.1928.)

Parmi les complexes du cobalt, les sels de carbonatodécammine et pentammine n'ont fait jusqu'ici l'objet que de deux communications : l'une de Vortmann et Blasberg qui date de 1889 (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2649) et l'autre de A. Werner et Goslings publiée en 1903 (*D. ch. G.*, t. **36**, p. 2380).

La première partie de cet exposé se rapporte à la série des carbonatodécammines. La seconde a trait à quelques nouveaux composés des carbonatopentammines.

Les composés de ces deux séries se caractérisent par une très grande solubilité et une stabilité souvent très faible qui rendent leur préparation assez délicate.

L'analyse du cobalt a été faite par électrolyse en présence d'acétate d'ammonium; le dosage de l'ammonium a été fait par la méthode Kjeldahl.

Série des décammines.

Vortmann et Blasberg ont découvert en 1889 deux composés qu'ils attribuèrent à cette série :

Les nitrato et sulfato carbonates de formule brute :

$$Co^2(NH^3)^{10}(NO^3)^2(CO^3)^2.2H^2O$$

$$Co^2(NH^3)^{10}(SO^4)^2CO^3.4H^2O$$

Le premier de ces deux sels appartient en réalité à la série des pentammines comme l'ont montré Werner et Goslings.

Quant au sulfate, aucune étude n'ayant jamais été faite depuis Vortmann, il nous a paru intéressant d'en établir la constitution et de rechercher les réactions auxquelles il peut donner naissance.

Préparation du sulfate de carbonatodécammine.

La préparation que nous avons employée est celle que Vortmann et Blasberg ont indiqué.

A une solution aussi concentrée que possible de sulfate de cobalt, on ajoute de l'ammoniaque contenant en solution une certaine quantité de carbonate d'ammonium (1). Le liquide est soumis à froid à un courant d'air modéré pendant 24 heures.

L'oxydation une fois terminée, ou filtre pour éliminer les impuretés, puis on ajoute à cette liqueur son volume d'alcool à 90°. Une couche huileuse contenant le sulfate de carbonatodécammine se sépare. Que l'addition d'alcool soit faite goutte à goutte ou bien

(1) Pour 20 gr. de SO^4Co on emploie 200 cc. d'ammoniaque ($d = 0,925$) et 7 gr. de carbonate d'ammonium.

d'un seul coup, que ce soit fait à la température ordinaire ou bien à zéro degré, la couche huileuse se forme de la même manière.

Après décantation, cette couche huileuse est traitée par de l'alcool à 45°, puis par de l'alcool de plus en plus concentré. Finalement on emploie de l'alcool absolu. L'alcool absolu déshydrate la couche huileuse et provoque la cristallisation du sulfate de carbonatodécammine.

Ce sel est alors essoré, puis lavé à l'alcool absolu et séché rapidement à l'air sur du papier filtre en remuant constamment pour favoriser l'élimination de l'alcool.

Il y a lieu de remarquer que cette préparation se fait exclusivement à froid; si la solution était concentrée au bain-marie, on obtiendrait des composés des séries des octammines ou tétrammines.

Analyse du sulfate. — L'analyse quantitative a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $[Co^2(NH^3)^{10}CO^3](SO^4)^2.4H^2O$
Co.........	19,9 ; 20,4	19,19
NH^3.......	27,5 ; 27,7	27,8
SO^4........	33,0 ; 32,7	31,88
CO^3........	—	9,80
H^2O........	11,73	11,76

Ainsi l'analyse confirme la formule brute donnée par Vortmann et Blasberg :

$$Co^2(NH^3)^{10}(SO^4)^2CO^3.4H^2O$$

Reste à établir la constitution de ce complexe.

La solution aqueuse donne avec le chlorure de baryum un précipité de sulfate de baryum exempt de carbonate. L'ion sulfurique est donc libre et non engagé dans le complexe cobaltique. L'ion carbonique par contre est dissimulé.

La solution filtrée s'hydrolyse du reste peu à peu en donnant naissance à un précipité de carbonate de baryum. La présence de carbonate dans la solution filtrée peut également être décelée par l'addititition d'acide chlorhydrique dilué qui donne un dégagement de gaz carbonique.

Ces faits prouvent qu'on a bien un sulfate de cobalti-carbonatodécammine répondant à la formule :

$$[Co^2(NH^3)^{10}CO^3](SO^4)^2.4H^2O$$

Les chiffres donnés plus haut sont les résultats des analyses de deux préparations. Le rapport du cobalt à l'ammoniaque et au sulfate ($Co=NH^3=SO^4=1:5:1$) correspond à peu près à la composition $[Co^2(NH^3)^{10}CO^3](SO^4)^2$. Les pourcentages de cobalt et de sulfate sont un peu plus forts et celui d'ammoniaque plus faible à cause de la décomposition du sel, lequel dégage de l'ammoniaque. Ce sel est très instable et extrêmement soluble dans l'eau. De la

solution aqueuse se sépare une couche d'oxyde de cobalt qui se dépose (au bout d'un jour environ), sur les parois du verre. Le sel séché préalablement dans un dessiccateur absorbe par temps humide l'humidité de l'air, tombe en déliquescence puis se dessèche en dégageant de l'ammoniaque. Le sel séché rapidement à l'air par temps sec perd dans un dessiccateur au chlorure de calcium, 4,5 0/0 d'eau, ce qui correspond à 1 1/2 molécule d'eau. A 75°, le reste de l'eau s'élimine; le sel se décompose en dégageant de l'ammoniaque quand on prolonge le séchage. A une température un peu plus élevée (85°), la décomposition est presque complète et donne le sulfate cobalteux.

Nous n'avons obtenu aucun résultat lorsque nous avons tenté d'éliminer de ce sel les produits de décomposition par précipitation fractionnée en opérant à la température ordinaire ou à zéro.

Nous nous sommes proposé de préparer à partir de ce sel les chlorure, iodure et oxalate de carbonatodécammine par double décomposition avec le chlorure de baryum, l'iodure de potassium ou l'oxalate d'ammonium. Tous les essais entrepris dans ce but, que le réactif ait été employé en excès ou non, ont toujours donné des sels appartenant à d'autres séries et dépourvus de fontion carbonato.

Parmi les sels qui prennent naissance dans ces réactions j'insisterai seulement sur l'iodosulfate d'aquopentamine.

Iodo-sulfate d'aquopentammine.

A une solution concentrée de sulfate de carbonatodécammine on ajoute, en remuant constamment, une solution concentrée d'iodure de potassium. Le précipité cristallin rose orangé qui se forme est essoré, lavé à l'alcool, puis séché à l'air. L'analyse montre qu'il admet la formule :

$$[Co(NH^3)^5H^2O]SO^4I.0,5H^2O$$

	Trouvé	Calculé
Co...............	15,03	14,98
SO^4.............	24,57	24,36
I.................	32,43	32,23
H^2O.............	2,37	2,27

L'eau est déterminée dans le dessiccateur à $CaCl^2$. A 75° le sel commence à se décomposer.

Série des pentammines.

Le premier sel de cette série qui a été préparé, est le nitrate de carbonatopentammine, que Wortmann et Blasberg avaient considéré comme un carbonate de décammine.

Nous avons déjà indiqué que Werner a montré qu'il s'agit en réalité d'un nitrate de carbonatopentammine.

Werner et Goslings ont également préparé le bromure et l'iodure de cette série, mais n'ont pu isoler d'autres composés. Ils attribuaient ce fait à une très grande solubilité de ces composés laquelle rend toute cristallisation impossible.

Nous avons pu préparer le chlorure et l'oxalate de cette série.

Chlorure de carbonatopentammine.

La méthode de préparation est sensiblement celle qui fournit le sulfate de décammine :

Oxydation par l'air à froid d'une solution concentrée de chlorure de cobalt, additionnée d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium (2). Puis addition à cette liqueur de son volume d'alcool à 90°. On obtient tantôt un précipité rose rouge, tantôt une huile qui se transforme rapidement en ce précipité. Celui-ci est ensuite essoré à la trompe et lavé à l'alcool.

L'analyse de ce sel séché à l'air, a donné les résultats suivants :

	Trouvé	Calculé pour $[Co(NH^3)^5CO^3]Cl.H^2O$
Co.........	23,06 ; 22,90	22,91
Cl.........	13,80 ; 13,65	13,69
NH^3.......	32,80	33,0
H^2O........	—	7,0

Werner utilisait des quantités de carbonate d'ammonium bien supérieures à celles que j'ai moi-même employées (3), là réside peut-être la différence de nos résultats, la présence d'un excès de carbonate d'ammonium pouvant augmenter fortement la solubilité des composés et empêcher leur cristallisation.

Oxalate de carbonatopentammine.

La méthode de préparation de l'oxalate est analogue à celle du chlorure de cette série.

A 15 gr. d'oxalate de cobalt en poudre on ajoute un mélange contenant pour 7 gr. de carbonate d'ammonium 200 cc. d'ammoniaque (D = 0,925). On obtient une suspension, à travers laquelle on fait passer à froid un courant d'air modéré pendant 12 heures. L'oxalate de cobalt se dissout et s'oxyde en donnant l'oxalate de carbonatopentammine.

La précipitation et la séparation de ce sel se fait comme pour le sulfate de carbonatodécammine (4).

(2) Pour 40 gr. de chlorure de cobalt on emploie 200 cc. d'ammoniaque ($d = 0,925$) et 8 gr. de carbonate d'ammonium.

(3) Werner employait pour 100 gr. de nitrate de cobalt 150 gr. de carbonate d'ammonium (et non 20 gr.).

(4) Il se forme également une couche huileuse.

La poudre essorée à la trompe, est ensuite séchée dans un dessiccateur à vide sur du chlorure de calcium jusqu'à poids constant.
L'analyse montre que ce sel a la formule :

$$[Co(NH^3)^5CO^3]^2C^2O^4.3H^2O$$

	Trouvé	Calculé
Co............	21,74 ; 21,73	21,6
C^2O^4..........	15,98	16,0
NH^3...........	30,5	30,9

Le radical oxalique se trouve à l'extérieur du complexe, tandis que l'ion carbonique est dissimulé à ses réactifs habituels.
Ce sel est rose et très soluble dans l'eau.
Les complexes à radicaux bivalents (ionisables) sont moins stables que ceux qui renferment des radicaux monovalents. Comme nous l'avons vu plus haut, le sulfate de carbonatodécammine et l'oxalate de carbonatopentammine sont si solubles et instables qu'on ne peut pas les sécher à l'air sans qu'ils se décomposent.

Nitrate, bromure et iodure de carbonatopentammine.

Pour comparer entre eux les sels de la série des carbonatopentammines nous avons préparé les trois composés indiqués par Werner en employant la méthode qu'il a indiquée pour leur préparation.
La préparation du nitrate de carbonatopentammine se fait par une méthode analogue à celle qui donne le sulfate de décammine; la seule différence réside dans la quantité de carbonate d'ammonium qui est environ dix fois plus grande dans le cas du nitrate que dans celui du sulfate.
En effet, le sulfate contient deux fois moins de CO^3 que le nitrate pour la même quantité de cobalt et d'ammoniaque.
Werner a indiqué qu'en partant de ce nitrate on peut obtenir le bromure et l'iodure par double décomposition avec le bromure et l'iodure de potassium, précipitation par l'alcool et recristallisation dans l'eau chaude à 60°.
En suivant rigoureusement ce mode opératoire, nous avons obtenu dans le cas du bromure des résultats nettement différents de ceux indiqués par Werner.
Le précipité par l'alcool est un mélange de nitrate et de bromure de carbonatopentammine. Par recristallisation dans l'eau chaude on obtient d'abord des cristaux de nitrate exempts de bromure (I).
Après 12 heures de repos, l'eau-mère, additionnée d'alcool, donne naissance à des cristaux rouges (II); d'après l'analyse on a affaire au bromure pratiquement exempt de nitrate.
Ainsi la transformation du nitrate en bromure n'est pas quantitative, un équilibre existe entre ces deux sels.

Analyse des cristaux I et II.

Fraction (I) : 0gr,2890 ont donné 0gr,0609 Co, 21,07 0/0; 0,2034 ont donné 0gr,0425 Co, 20,89 0/0. Calculé pour $[Co(NH^3)^5CO^3]NO^3.H^2O$, Co, 20,79 0/0.

Fraction (II) : 0gr,2221 ont donné 0gr,0439 Co, 19,75 0/0; 0gr,2151 ont donné 0gr,0418 Co, 19,41 0/0; 0gr,3642 ont donné 0gr,2245 BrAg, 26,32 0/0. Calculé pour $[Co(NH^3)^5CO^3]Br.H^2O$: 19,54 0/0 Co et 26,45 0/0 Br.

Il y a lieu de remarquer qu'on peut obtenir plus facilement le bromure de carbonatopentammine par double décomposition entre le chlorure de cette série et le bromure de potassium. Le mode opératoire est identique à celui indiqué plus haut.

Nous avons préparé l'iodure de carbonatopentammine d'après le mode opératoire de Werner.

Déshydratation et décomposition des composés de la série des carbonatopentammines.

Nous avons signalé plus haut que tous les sels de cette série qui ont pu être préparés contiennent une molécule d'eau. Il était intéressant de savoir à quelle température l'eau de cristallisation s'élimine et quels sont les produits de décomposition.

Nous avons ainsi étudié la déshydration et la décomposition du nitrate, de l'iodure, du bromure et du chlorure de la série des carbonatopentammines à des températures croissantes.

A froid, dans le dessiccateur, aucun de ces composés ne perd de poids. La déshydratation se manifeste à partir de 75°. Lorsque la diminution de poids est devenue très petite nous avons élevé la température jusqu'à 80°. Et ainsi de suite.

Sans donner le détail des mesures et des calculs faits nous en résumerons les résultats dans les tableaux suivants :

TABLEAU I.
Chlorure (théorie : 7,0 0/0 H^2O).

Tempér.	Temps en jours	Perte 0/0	Poids du sel
75°	0	0	0,3255
»	2	0,31	0,3245
80	13	1,32	0,3212
85	5	1,56	0,3204
90	27	6,80	0,3034
95	43	27,03	0,2375
	90		

TABLEAU II.
Nitrate (théorie : 6.33 0/0 H^2O).

Tempér.	Temps en jours	Perte 0/0	Poids du sel
75°	0	0	0,2448
»	2	0,49	0,2436
80	13	4,32	0,2342
85	5	5,15	0,2322
90	27	11,52	0,2046
95	43	16,41	0,1311
	90		

Tableau III.
Iodure (théorie : 5,16 0/0 H^2O).

Tempér.	Temps en jours	Perte 0/0	Poids du sel
75°	0	0	0,2139
»	2	0,42	0,2130
80	13	1,96	0,2098
85	5	2,24	0,2092
90	27	15,05	0,1817
95	43	53,15	0,1002
	90		

Tableau IV.
Bromure (théorie : 5,90 0/0 H^2O).

Tempér.	Temps en jours	Perte 0/0	Poids du sel
75°	0	0	0,2132
»	2	0,46	0,2122
80	13	12,47	0,1866
85	5	14,96	0,1813
90	27	44,80	0,1177
95	43	56,80	0,0921
	90		

Comme le montrent les tableaux précédents, la perte de poids à 75° (en 2 jours) exprimée en pour cent est presque du même ordre pour les différents sels. Après 13 jours à 80° on observe déjà une grande différence. Cette différence augmente encore dans les périodes suivantes. En examinant l'allure de la décomposition, on voit que ces composés se classent dans l'ordre suivant : en 20 jours (75–80°) Cl $<$ I $<$ NO^3 $<$ Br, et en 70 jours (85-95°) Cl $<$ NO^3 $<$ I $<$ Br.

En résumé, le bromure se décompose plus que l'iodure et celui-ci plus que le nitrate, lequel se décompose plus nettement encore que le chlorure, En 90 jours la décomposition du chlorure est deux fois plus faible que celle du bromure.

Dans tous les cas cette décomposition donne naissance à un mélange d'oxyde de cobalt et d'un sel simple de cobalt.

Résumé.

Nous avons établi la constitution du sulfate de carbonatodécammine découvert par Vortmann et Blasberg; l'ion sulfurique ne fait pas partie de l'ion complexe.

Ce sel est le seul connu de cette série. Il est extrêmement instable et donne toujours, par double décomposition, des sels d'autres séries.

De la série des carbonatopentammines, découverte par Werner, nous avons pu préparer le chlorure et l'oxalate qui n'avaient jamais été isolés.

Nous avons également montré que la transformation du nitrate de carbonatopentammine en bromure par double décomposition n'est pas quantitative.

Enfin nous avons montré que le bromure de carbonatopentammine s'obtient facilement par double décomposition entre le chlorure et le bromure de potassium.

(Laboratoire de Chimie Minérale
de la Faculté des Sciences de Paris.)

N° 105. — Généralités sur les dérivés de semi-saturation des carbures érythréniques; par M. Charles PREVOST.

(21.6.1928.)

Nous n'envisagerons ici que ceux, parmi les dérivés de l'érythrène :

$$\underset{1}{CH^2}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{CH^2}$$

qui ne sont pas substitués en positions 2 et 3, et répondent, par conséquent à la formule générale :

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\underset{1}{C}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{C}\!\!<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$$

dans laquelle chacun des radicaux R_1, R_2, R_3, R_4 peut être ou bien H, ou bien un reste acyclique ou cyclique.

La forme *complètement activée* de ces carbures est le radical tétravalent :

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\underset{1}{\overset{|}{C}}-\underset{2}{\overset{|}{C}H}-\underset{3}{\overset{|}{C}H}-\underset{4}{\overset{|}{C}}\!\!<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$$

ou, en employant la représentation dualistique, l'un des deux *ions tétrapolaires* :

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\underset{1}{\overset{+}{C}}-\underset{2}{\overset{-}{C}H}-\underset{3}{\overset{+}{C}H}-\underset{4}{\overset{-}{C}}\!\!<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix}R^1\\R_2\end{matrix}\!\!>\overset{-}{C}-\overset{+}{C}H-\overset{-}{C}H-\overset{+}{C}\!\!<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$$

Mais il peut se présenter également des formes de *semi-activation* :

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\underset{1}{\overset{|}{C}}-\underset{2}{\overset{|}{C}H}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{C}\!\!<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\underset{1}{C}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{\overset{|}{C}H}-\underset{4}{\overset{|}{C}}\!\!<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$$

ou, en représentation polaire :

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\underset{1}{\overset{+}{C}}-\underset{2}{\overset{-}{C}H}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{C}\!\!<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\underset{1}{C}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{\overset{-}{C}H}-\underset{4}{\overset{+}{C}}\!\!<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$$

J'appelle dérivés de *semi-saturation* ceux qui résultent de la neutralisation de deux valences (de deux pôles opposés) seulement.

Les dérivés de saturation des formes *semi-activées* sont obligatoirement des dérivés α, c'est-à-dire 1.2 ou 3.4.

Quant aux dérivés de semi-saturation des formes complètement activées, ce seront surtout des dérivés γ ou 1.4, si nous admettons la théorie de Thiele qui localise à peu près complètement l'affinité en 1 et 4; avec la théorie dualistique, la saturation des pôles opposés 1 et 4 doit être en général prépondérante, mais non exclusive, et de fait, on constate expérimentalement que des molé-

cules telles que l'érythrène dans lesquelles rien ne s'oppose à l'activation complète, donnent un mélange de dérivés d'addition 1.2 et 1.4.

Pour simplifier le problème, nous n'envisagerons que les dérivés dans lesquels deux valences ont été saturées par des radicaux identiques X. Dans le langage dualistique, l'addition de X-X s'interprète comme la saturation d'un pôle négatif de l'ion tétrapolaire par X^+, et celle simultanée d'un de ses pôles positifs par X^-, les ions X^+ et X^- provenant eux-mêmes de l'ionisation de X-X ou X^2 neutre; à cause de l'orientation préalable du dipol $X^+ X^-$ dans le champ électrique créé par l'ion tétrapolaire, la saturation simultanée des pôles 2 et 3 est très improbable; après l'addition, les carbones devenus saturés ne conservent aucune polarité; les pôles non saturés, qui sont obligatoirement voisins et opposés se neutralisent réciproquement en régénérant une double liaison soit en 1.2., soit en 2.3, soit en 3.4.

On peut ainsi prévoir 3 isomères de position :

(I) $$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!CX\text{-}CHX\text{-}CH{=}C\!<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$$

(II) $$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!CX\text{-}CH{=}CH\text{-}CX\!<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$$

(III) $$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH\text{-}CHX\text{-}CX\!<\!\!\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}$$

Ces trois isomères se réduisent à deux si R_1 et R_2 sont respectivement identiques à R_3 et à R_4, mais, même dans ce cas, le deuxième isomère peut encore se présenter sous les deux formes *cis* et *trans*. Dans le cas général, le nombre d'isomères stériques possibles est très grand.

Heureusement, il semble que tous ne se forment pas simultanément et que les formes *cis* n'existent pas dans la série; mais, en présence d'un certain nombre d'isomères isolés, il est souvent délicat de déterminer la nature de leur isomérie : stérique ou de position. La question se complique encore du fait que, souvent, les divers isomères peuvent se transformer réversiblement ou non les uns dans les autres, et qu'ils donnent des réactions anormales, ce qui interdit d'en établir la formule par filiation.

Les beaux travaux de savants de valeur, tel Griner, loin d'apporter quelque éclaircissement à cette question ténébreuse, sont au contraire venus l'embrouiller, car l'auteur a donné d'expériences très sérieuses une interprétation qui semble erronée, dirigeant ainsi ses successeurs et moi-même dans une voie sans issue.

Les dibromures.

Les travaux de Thiele (*Annalen der Chemie*, 1899, t. **308**, p. 334), ceux plus récents de Farmer, Lawrence et Thorpe (*Journ. of Chem. Soc.*, 1928, p. 729) et les miens rendent à peu près cer-

taine l'absence de dibromure 1.4 *cis* dans les produits de la semibromuration de l'érythrène; les seuls bromures présents sont le dibromure 1.2 (racémique) et le dibromure 1.4 *trans*.

Je ne puis développer ici les raisons que j'ai de penser que Griner n'a jamais eu entre les mains le dibromure 1.4 *cis* dont il était en droit de proclamer l'existence après sa synthèse de l'érythrite inactive (*C. R.*, 1893, t. **117**, p. 553); mais une série d'hypothèses encore prématurées permet d'expliquer l'obtention de cette érythrite à partir d'un dibromure qui n'a rien de commun avec le dibromure 1.4 *cis*.

En abandonnant l'existence de ce dibromure, de ses homologues et de ses dérivés, et en rassemblant des faits bien établis, on arrive à un ensemble très cohérent de résultats dont je n'exposerai ici que les grandes lignes puisqu'ils ont été publiés en détail dans ma Thèse (Paris, 1928).

Les carbures érythréniques dont l'activation complète est possible (c'est-à-dire qui ne sont pas substitués en 1 et 4 par des radicaux très *négatifs* induisant dans la chaîne érythrénique des *polarités contrariées*) fixent le brome en positions 1.2 et 3.4; toutefois la fixation en γ (1.4) est prépondérante, et presque exclusive à basse température.

Ceux qui demeurent facilement à un état de semi-activation fixent au contraire le brome surtout en position α (1.2 et 3.4) les deux atomes d'halogène se portant de préférence du côté des radicaux les plus négatifs.

Mais il ne s'agit ici que du produit primaire de la fixation qui échappe souvent à nos investigations.

En effet, dans tous les exemples étudiés, la forme la plus stable à la température ordinaire est la forme γ; les autres se transforment plus ou moins vite, plus ou moins réversiblement en celle-là, d'autant plus aisément d'ailleurs que l'activation complète du carbure est plus difficile, c'est-à-dire que les fixations en α sont le plus aisées. Ainsi, les dérivés 1.2 ou 3.4, quand on les obtient d'emblée sont toujours très instables; il n'y a d'exception que pour le dibromure α du 1.4 diphénylérythrène (Strauss, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 2867) qui est solide et peut, grâce à cet état rester en faux équilibre. De tous les autres dibromures α, seul celui de l'érythrène est relativement stable à 0°; il s'en fait d'ailleurs peu par synthèse directe à cette température.

Je n'ai mis en évidence d'une façon certaine la desmotropie des dibromures α et γ que dans deux cas : celui de l'érythrène et celui du 1.1.4.4-tétraméthylérythrène; il est vrai que ce sont là les exemples extrêmes. Cette desmotropie est donc infiniment probable dans les cas intermédiaires (1-méthyl. et 1.4-diméthylérythrène), mais devant la grande difficulté de le prouver directement, je me suis contenté de mettre en évidence la tautomérie du mélange des dibromures, vraisemblablement riche en bromure γ.

Réactions de double décomposition.

Avant d'en aborder l'étude, rappelons en quelques mots la théorie de la *synionie allylique*.

Considérons une molécule allylique substituée :

$$\underset{1}{R_1\text{-CHX}}\text{-}\underset{2}{\text{CH}}=\underset{3}{\text{CH}}\text{-}R_2 \qquad (M)$$

où X est un radical (négatif par exemple) d'une grande mobilité; son départ crée les deux ions :

$$X^- \quad \text{et} \quad R_1\text{-}\underset{1}{\text{CH}^+}\text{-}\underset{2}{\text{CH}}=\underset{3}{\text{CH}}\text{-}R_2$$

qui grâce au phénomène de l'*influence* devient :

$$R_1\text{-}\underset{1}{\text{CH}^+}\text{-}\underset{2}{\text{CH}^-}\text{-}\underset{3}{\text{CH}^+}\text{-}R_2 \qquad (A^+)$$

Cet iontripolaire A^+ est aussi la forme activée de :

$$R_1\text{-}\underset{1}{\text{CH}}=\underset{2}{\text{CH}}\text{-}\underset{3}{\text{CHX}}\text{-}R_2 \qquad (M')$$

M forme avec M' un couple que j'appelle *couple synionique.*

Si X^- se fixe à nouveau sur A^+, il pourra résulter de cette fixation soit la molécule M, soit la molécule M'. Mais si nous considérons un grand nombre d'ions A^+ et X^-, il se fera une répartition statistique de X^- sur chacun des pôles positifs de A^+, donc des molécules M et M' en proportion bien déterminée. Tous ces résultats subsistent si nous supposons que le point de départ était non plus M, mais M'. Il faut en conclure que, partant soit de M, soit de M' on arrivera à un équilibre où les molécules M et M' seront, dans des conditions définies, dans un rapport bien déterminé. Les composés synioniques sont *desmotropes.*

Ceci suppose les mobilités de X aux places 1 et 3 grandes et comparables; en effet, celui des isomères qui confère à X le minimum de mobilité doit exister, au moment de l'équilibre en quantité prépondérante; s'il y a une disproportion trop grande entre les mobilités de X aux deux positions, l'un des isomères n'existera pratiquement pas dans le mélange *allélotrope;* le couple synionique n'aura qu'un représentant stable; nous arrivons ainsi à la notion de *pseudomérie* qui est un cas-limite de la desmotropie.

Enfin, nous avons supposé X mobile, c'est-à-dire spontanément ionisable. Qu'arrive-t-il si cette condition n'est pas remplie? Les deux isomères M et M' pourront alors être isolés l'un de l'autre, et ne manifesteront aucune tendance à la transposition, ce sont des composés *mésomères.*

Les mésomères peuvent devenir desmotropes (ou pseudomères) si les conditions physiques varient; les alcools allyliques substitués (X = OH), mésomères aux basses températures deviennent desmotropes vers 200-300°. Il y a donc continuité entre les deux états, le premier corespondant très vraisemblablement à un faux équilibre.

Considérons maintenant une réaction de double décomposition :

$$(A)Y + BX = (A)X + BY$$

B^+ étant un ion unipolaire, A^+ l'ion tripolaire allylique dont nous avons parlé. (A)Y n'est pas forcément un corps unique; ce peut être, suivant la nature de Y^- ou bien un mélange desmotrope, ou une forme pseudomère, ou une des formes mésomères, ou un mélange des deux formes mésomères; il en est exactement de même pour (A)X. Mais, quel que soit Y^-, l'ion A^+ est toujours le même; la composition de (A)X est déterminée sans ambiguïté par la nature de A^+ et par celle de X^-, ceci revient à dire que les résultats de la réaction de double décomposition sont (dans des conditions de température et de milieu très voisines) indépendants de Y^- et de B .

En particulier, si Y^- est tel qu'il existe 2 mésomères (A)Y et si la réaction conduit à 2 mésomères (A)X dans une certaine proportion, celle-ci demeure la même, que l'on parte de l'un des mésomères (A)Y, de l'autre, ou d'un mélange des deux en proportions quelconques.

Il paraissait intéressant de voir si cette propriété se conserve pour les dérivés de semi-saturation des érythréniques, lesquels sont, comme les dérivés allyliques desmotropes, pseudomères ou mésomères, et dont les transformations réciproques se font également par l'intermédiaire d'un ion tripolaire.

Considérons donc les 3 mésomères :

(I)	CH^3-CHX-CHX-CH=CH^2
(II)	CH^3-CHX-CH=CH-CH^2X
(III)	CH^3-CH=CH-CHX-CH^2X

(Nous remarquerons que le premier d'entre eux qui renferme deux atomes de carbone asymétriques se présente sous deux formes racémiques; bien que, dans un cas particulier, je pense les avoir isolées, je les confondrai, pour plus de simplicité dans les raisonnements qui vont suivre et qui n'envisagent que l'isomérie de position).

Imaginons une réaction de double décomposition dans laquelle les 2 X présents dans chaque molécule sont remplacés par 2 Y, Y étant de même électrosigne que X (négatif par exemple), et désignons par I' II' III' les dérivés attendus supposés eux aussi mésomères :

(I')	CH^3-CHY-CHY-CH=CH^2
(II')	CH^3-CHY-CH=CH-CH^2Y
(III')	CH^3-CH=CH-CHY-CH^2Y

Nous ferons les hypothèses naturelles suivantes :

1° Le remplacement se fait en deux étapes; chacun des X étant remplacé successivement par un Y, et des molécules renfermant à la fois un X et un Y existent intermédiairement.

2° Dans les molécules I et III, l'X allylique (voisin de la double liaison) plus mobile que l'autre est remplacé le premier.

3° Dans les molécules II où les deux X sont allyliques, nous supposerons que le nombre des molécules dans lesquelles l'X secondaire est attaqué le premier est à celui des molécules dans

lesquelles l'X primaire est remplacé le premier comme n est à $(1 - n)$.

Le départ de l'ion X^- des molécules I et III crée les ions tripolaires :

(De I) $$\underset{1}{CH^3}-\underset{2}{CHX}-\underset{3}{CH^+}-\underset{4}{CH^-}-\underset{5}{CH^{2+}}$$ (A)

(De III) $$\underset{1}{CH^{2-}}-\underset{2}{CH^+}-\underset{3}{CH^-}-\underset{4}{CH^+}-\underset{5}{CH^2X}$$ (B)

Mais le départ de l'ion X^- de la molécule II crée à la fois les ions A et B, leur rapport étant celui des nombres $(1 - n)$ et n.

L'ion Y se fixe alors sur l'ion A; les molécules C correspondant à la fixation de Y en position 3 étant aux molécules D correspondant à la fixation de Y en position 5 comme a est à $(1 - a)$.

De même la fixation de Y sur B conduira à des molécules E et F dans le rapport b à $(1 - b)$:

$$\underset{1}{CH^3}-\underset{2}{CHX}-\underset{3}{CHY}-\underset{4}{CH}=\underset{5}{CH^2} \quad (C)$$

$$\underset{1}{CH^3}-\underset{2}{CHX}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{CH}-\underset{5}{CH^2Y} \quad (D)$$

$$\underset{1}{CH^3}-\underset{2}{CHY}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{CH}-\underset{5}{CH^2X} \quad (E)$$

$$\underset{1}{CH^3}-\underset{2}{CH}=\underset{3}{CH}-\underset{4}{CHY}-\underset{5}{CH^2X} \quad (F)$$

Or, par remplacement de X par Y, les molécules C et F ne peuvent conduire respectivément qu'aux isomères I' et III'.

Au contraire, pour D et E, le remplacement se fait par l'intermédiaire de deux ions tripolaires G et H.

$$\underset{1}{CH^3}-\underset{2}{CH^+}-\underset{3}{CH^-}-\underset{4}{CH^+}-\underset{5}{CH^2Y} \quad (G)$$

$$\underset{1}{CH^3}-\underset{2}{CHY}-\underset{3}{CH^+}-\underset{4}{CH^-}-\underset{5}{CH^{2+}} \quad (H)$$

Nous supposons que les molécules II' et III' provenant de la fixation de Y sur l'ion G sont entre elles comme c et $(1 - c)$, et que les molécules I' et II' provenant de la fixation de Y sur l'ion H sont entre elles dans le rapport de d à $(1 - d)$.

Il est alors aisé de calculer les rendements en molécules I' II' III', le point de départ étant soit I, soit II, soit III.

En partant de I pur on a :

a molécules I' ; $c(1 - a)$ mol. II' ; $(1 - c)(1 - a)$ mol. III'

En partant de II :

$[a(1-n) + bdn]$ mol. I' ; $[c(1-a)(1-n) + (1-a)bn]$ mol. II' ; $[(1-c)(1-a)(1-n) + (1-b)n$ mol. III'

Enfin, en partant de III :

bd mol. I' ; $b(1-d)$ mol. II' ; $(1-b)$ mol. III'

Ou voit donc que dans le cas général chacun des isomères I, II et III conduit à un mélange de 3 isomères I' II' III', mais que, sauf dans des cas particuliers où a, b, c, d, n vérifient certaines équations (cas extrêmement peu probables) la composition du mélange I' II' III' dépend de l'isomère de départ; on ne retrouve donc pas *quantitativement* les mêmes résultats que dans la synionie allylique, ce que l'expérience a vérifié.

Bien entendu l'existence de 3 produits I' II' III' dérivés de chacun des isomères I, II, III suppose que les nombres a, b, c, d, n, ne sont égaux ni à 0, ni à 1. Si cette condition est remplie pour certains d'entre eux un (ou même deux) des isomères peut faire défaut; il en sera de même en pratique si les coefficients sont seulement très voisins de 0 ou de 1. Ainsi, dans le remplacement de Br^- par CH^3COO- les coefficients a et d se montrent très voisins de 0, de sorte que la diacétine I' n'existe pour ainsi dire pas dans les produits de réaction des bromures I, II, ou III sur l'acétate de sodium: au contraire l'action de ces mêmes bromures sur l'eau donne toujours des quantités comparables de glycols I', II', III'; les coefficients a, b, c, d, n sont donc de l'ordre de grandeur de 1/2.

D'une manière générale, si nous effectuons la réaction de double décomposition sur un mélange des 3 isomères I, II, III, contenant α du premier, β du second et γ du troisième, avec la relation :

$$\alpha + \beta + \gamma = 1$$

les quantités d'isomères I', II' et III' obtenues sont données par les formules :

$$I' = \alpha a + \beta[(1-n)a + bnd] + \gamma bd$$
$$II' = \alpha c(1-a) + \beta[c(1-a)(1-n) + bn(1-d)] + \gamma b(1-d)$$
$$III' = \alpha(1-c)(1-a) + \beta[(1-c(1-a)(1-n) + (1-b)n] + \gamma(1-b)$$

donc parfaitement déterminées.

Voyons comment il convient de modifier ce résultat lorsque I, II, III sont non plus mésomères, mais desmotropes.

Nous remarquerons que, dans cette série, l'état d'équilibre des desmotropes n'est atteint qu'assez lentement; les transformations des desmotropes I, II et III sont lentes : elles peuvent être infiniment plus lentes que la réaction de double décomposition.

Dans ce cas, nous pouvons supposer que l'on est parti soit de l'un des desmotropes, soit d'un mélange de ceux-ci n'ayant pas atteint l'équilibre, il n'y aura absolument rien de changé, les desmotropes se comportant exactement comme des mésomères.

Si au contraire nous partons de l'*allélotrope*, c'est-à-dire du mélange des desmotropes ayant atteint l'équilibre, tout se passe comme si nous traitions un mélange de mésomères ayant même composition que l'allélotrope. C'est pourquoi, dans des réactions assez rapides, nous avons considéré les mélanges des dibromnres desmotropes comme s'ils étaient formés de mésomères.

Une telle assimilation serait grossièrement erronée s'il s'agissait d'une réaction très lente, infiniment lente par rapport à la transpo-

sition des desmotropes; on peut en effet dans ce cas supposer que c'est toujours le mélange allélotrope qui réagit; mais si l'un de ses constituants a un pouvoir réactionnel bien plus grand que les autres, tout se passe comme si ce constituant existait seul dans l'allélotrope, et les résultats sont les mêmes que si l'on supposait comme point de départ un seul mésomère de même formule que le desmotrope à grand pouvoir réactionnel; les résultats sont donc dans ce cas tout à fait indépendants de l'isomère dont on est parti.

Pratiquement, ces deux cas extrêmes sont rarement réalisés; les deux réactions, d'isomérisation des composés I, II, III, et de double décomposition progressent en même temps, de sorte qu'on observe les faits théoriquement prévus plus ou moins déformés, mais cette déformation ne suffit pas en général à les défigurer complètement; ainsi l'action de l'acétate de sodium sur les dibromures, beaucoup plus rapide que leur isomérisation donne des résultats variant nettement avec l'isomère dont on part; dans l'action de l'eau alcaline, beaucoup plus lente, les différences sont beaucoup moins accusées.

Le coefficient statistique n est certainement compris entre 1/2 et 1 car X est plus mobile dans II sur le carbone n° 2 influencé par $H + CH^3$ que sur le carbone n° 4 influencé par $H + H$.

Quant aux coefficients a, b, c, d, ils dépendent essentiellement des ions A^+, B^+, G^+, H^+ et Y^- en présence; leur connaissance permet de dresser sans ambiguïté le bilan de la réaction de double décomposition, mais comme d'autre part ils ne peuvent être déterminés que grâce à la connaissance complète de cette réaction, ils semblent n'être d'aucun secours pour sa prévision.

Heureusement, lorsque Y^- est le même, et lorsque A, B, G, H, sont remplacés par des ions assez voisins, les coefficients a, b, c, d, varient peu, et, leur ordre de grandeur déduit d'une certaine réaction, se maintient quand on passe à une autre.

Ainsi l'ion CH^3COO^- qui sur l'ion :

$$\underset{1}{CH^3\text{-}CH^+}\text{-}\underset{2}{CH^-}\text{-}\underset{3}{CH^{2+}} \qquad (K)$$

se fixe surtout en position 3 devait, sur les ions voisins A et H se fixer également presque uniquement en position primaire (5); ainsi les conditions : a voisin de 0, d voisin de 0 pouvaient être prévues.

A l'appui de ces hypothèses, une vérification importante s'imposait; nous savions que sur l'ion K, les ions OH se fixent à la fois en position 1 et 3; il devait en être de même sur les ions A et H, c'est-à-dire que dans le remplacement de Br par OH les coefficients a et d devaient n'être ni nuls ni voisins de 1.

Le glycol :

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH^2$$

encore inconnu, dont on devait obtenir à partir des dibromures la quantité :

$$I' = \alpha a + \beta[\;\;-\;\;a + b\;\;d] + \gamma bd$$

non nulle, devait donc apparaître en quantité notable dans la saponification aqueuse des dibromures, avec ses deux isomères.

C'est ce que l'expérience a vérifié.

L'examen approfondi des formules qui permettent de calculer I' II' et III' montre que lorsque les coefficients *a*, *b*, *c*, *d* ont des valeurs assez différentes de 0 et de 1, I' est en plus grande proportion dans le résullat du remplacement de X par Y dans la forme I, de même II' dans le résultat du remplacement de X par Y dans la forme II, de même encore pour III'.

Ainsi, lorsque les formes I, II, III sont desmotropes, et par conséquent mal séparées, on peut penser *a priori* que les réactions sont normales sur chacune d'elles, et que la présence de plusieurs isomères dans leur résultat tient à la mauvaise séparation des matières premières.

Par exemple une fraction des dibromures bouillant bas et contenant vraisemblablement surtout les isomères :

$$CH^3\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}CH{=}CH^2 \quad \text{et}$$
$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHBr\text{-}CH^2Br$$

avait sous l'action de l'acétate de sodium donné les diacétines de deux glycols bouillant respectivement à 108° et 126° sous 12 mm. mais en majorité celle du premier.

De même une fraction des dibromures bouillant haut et contenant surtout l'isomère :

$$CH^3\text{-}CHBr\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Br$$

donnait dans la même réaction les mêmes diacétines, mais la seconde en grande majorité.

J'avais d'abord pensé que les dibromures mal séparés contenaient : le premier un isomère L accompagné d'un peu d'isomère M, le second l'isomère M accompagné d'un peu d'isomère L, et que les glycols obtenus dérivaient des dibromures L et M par des réactions normales. Quelles étaient les constitutions de L et de M ?

La présence de deux isomères seulement m'avait fait écarter l'hypothèse de l'isomérie de position qui en eût prévu 3, et admettre, en accord avec les conclusions de Griner sur l'érythrène qu'il s'agissait de deux dibromures, (partant de deux glycols) γ *cis* et *trans* :

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2OH$$

Et je les publiai (*C. R.*, 1926, t. **182**, p. 1475) avec cette formule malgré l'anomalie de leurs réactions chimiques, et l'impossibilité de remonter de celui bouillant bas à une érythrite par la méthode de la dibromhydrine et du dioxyde.

Ce n'est que longtemps après que j'ai été amené à leur donner respectivement les formules que je crois bonnes :

$$CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH \qquad Eb = 108° \text{ sous } 12 \text{ mm.}$$
$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2OH \; \textit{trans} \qquad Eb = 126 \text{ sous } 12$$

Mais je tiens à rappeler cette erreur pour montrer avec quelle pru-

dence il faut interpréter les résultats expérimentaux dans cette série capricieuse.

J'ai préparé 6 *érythrèneglycols* nouveaux dont un dédoublable en denx isomères stériques; on connaissait le plus simple : l'érythrol :

$$CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CH=CH^2$$

que j'ai retrouvé plusieurs fois; les constantes de ces huit corps sont rassemblées dans le tableau ci-dessous. On remarquera aisément que les constantes physiques subissent, aux erreurs de mesure près, des variations égales pour des mêmes modifications fonctionnelles, et l'harmonie de l'ensemble est telle que le dernier glycol trouvé (le couple III) était attendu vers 92° sous 12 mm.; or, ses constituants bouillent respectivement à 89° et 95° sous cette pression.

	Erythrèneglycols	F.	Eb. sous 12 mm.	n_D^{20}	d_D^{20}
I	$CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CH=CH^2$	»	94°	1,4628	1,0469
II	$CH^2OH\text{-}CH=CH\text{-}CH^2OH$	25° 5	131	1,4772	1,0699
III	$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH=CH^2$	»	89	1,4575	1,0074
	$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH=CH^2$	»	95	1,4589	1,0103
IV	$CH^3\text{-}CH=CH\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH$	»	108	1,4639	1,0139
V	$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH=CH\text{-}CH^2OH$	»	126	1,4720	1,0234
VI	$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH=CH\text{-}CH^3$.	»	98–101°	1,461	0,983
VII	$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH=CH\text{-}CHOH\text{-}CH^3$.	»	116–119	1,466	0,987

L'harmonie de l'ensemble est un bon argument en faveur des formules proposées.

Résultats généraux.

J'ai rassemblé sous forme schématique, l'ensemble des résultats relatifs aux dérivés de semi-saturation des carbures érythréniques : j'y ajoute le cas de l'hexatriène très voisin (voir les tableaux ci-contre, pages 1006-1009).

Réactions secondaires.

Les réactions de double décomposition, la saponification aqueuse des dibromures en particulier, sont accompagnées de réactions secondaires. Ainsi, ceux qui possèdent un brome primaire (dérivant d'un carbure $\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=CH\text{-}CH=CH^2$) donnent naissance dans cette réaction à de petites quantités de l'aldéhyde éthylénique :

$$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH=CH\text{-}CHO$$



1° *Erythrène.*

$CH^2OH-CHOH-CH=CH^2 + PBr^3$

$CH^2=CH-CH=CH^2 + Br^2$

?

$CH^2Br-CH=CH-CH^2Br$

$CH^2Br-CHBr-CH=CH^2$

$+ CH^3COONa$

?

$CH^3CO^2CH^2-CH=CH-CH^2OCOCH^3$

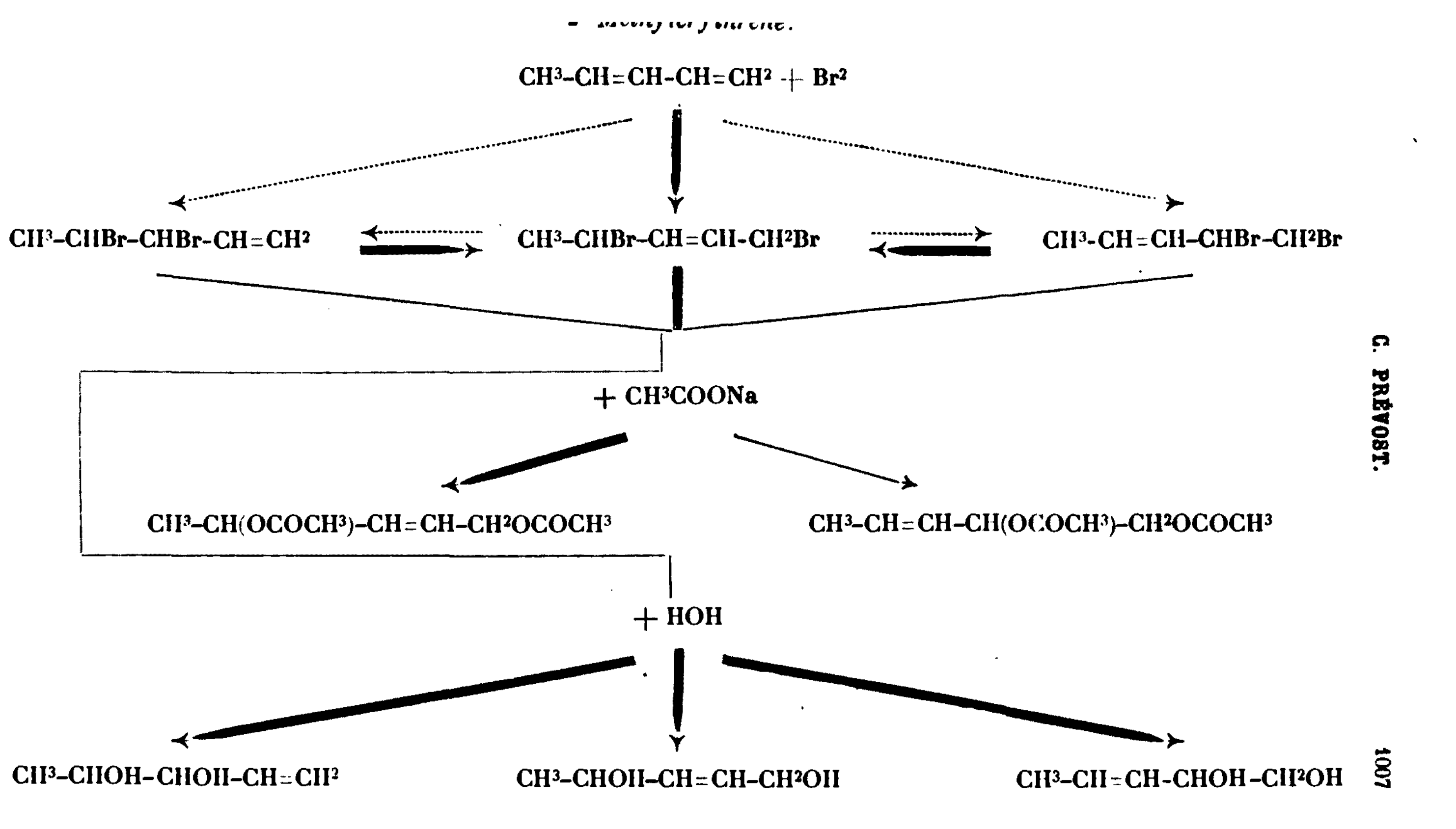
$CH^3CO^2CH^2-CH(OCOCH^3)-CH=CH^2$

$+ H^2O$

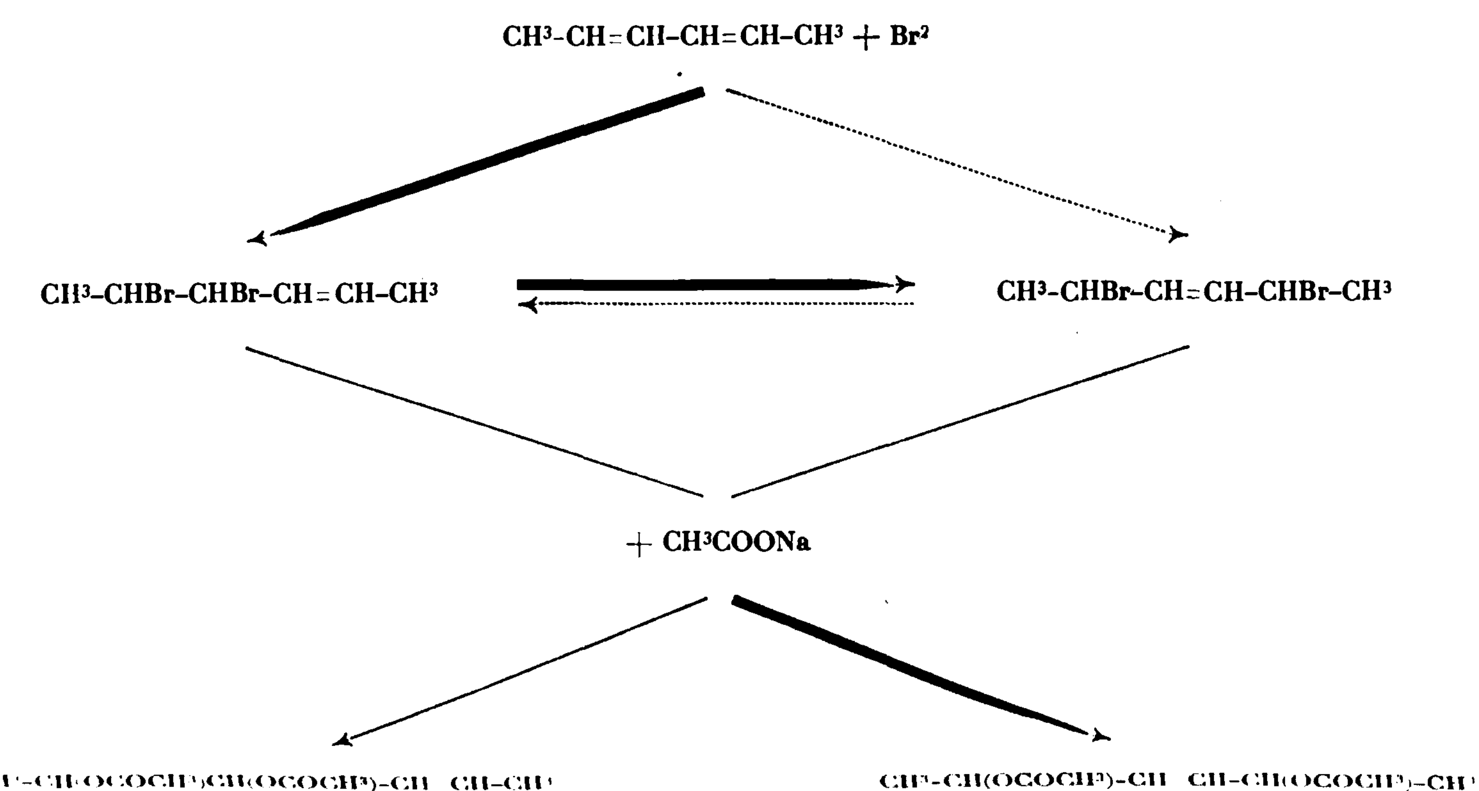
$CH^2OH-CH=CH-CH^2OH$

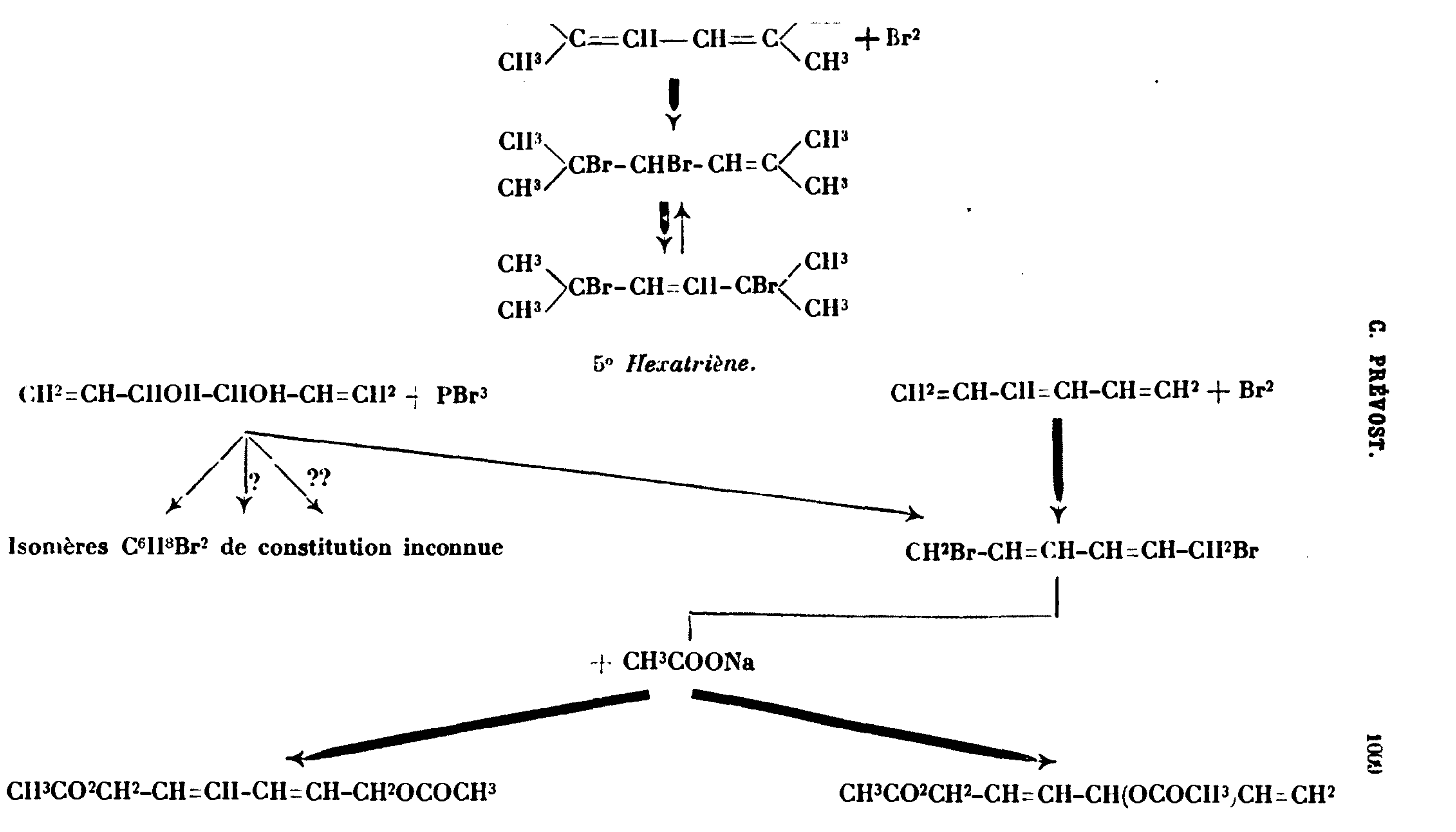
$CH^2OH-CHOH-CH=CH^2$

(Les grosses flèches indiquent la réaction principale ou notable; les flèches pointillées les réactions douteuses, ou ne se faisant qu'à l'état de traces).


CH3-CH=CH-CH=CH2 + Br2
CH3-CHBr-CHBr-CH=CH2
CH3-CHBr-CH=CH-CH2Br
CH3-CH=CH-CHBr-CH2Br
+ CH3COONa
CH3-CH(OCOCH3)-CH=CH-CH2OCOCH3
CH3-CH=CH-CH(OCOCH3)-CH2OCOCH3
+ HOH
CH3-CHOH-CHOH-CH=CH2
CH3-CHOH-CH=CH-CH2OH
CH3-CH=CH-CHOH-CH2OH

3° *Diméthylérythrène.*




$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH{=}C(CH_3)_2 + Br_2$
$(CH_3)_2CBr{-}CHBr{-}CH{=}C(CH_3)_2$
$(CH_3)_2CBr{-}CH{=}CH{-}CBr(CH_3)_2$
5° *Hexatriène.*
$CH_2{=}CH{-}CHOH{-}CHOH{-}CH{=}CH_2 + PBr_3$
?
??
Isomères $C_6H_8Br_2$ de constitution inconnue
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2$
$CH_2Br{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$
$+ CH_3COONa$
$CH_3CO_2CH_2{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2OCOCH_3$
$CH_3CO_2CH_2{-}CH{=}CH{-}CH(OCOCH_3)CH{=}CH_2$

Le fait a été constaté expérimentalement pour les dibromures d'érythrène et de 1-méthylérythrène; voici comment j'interprète la formation de l'aldéhyde; raisonnons sur le cas simple de l'érythrène.

Sons l'influence d'un alcali, le dibromure :

$$\underset{1}{CH^2Br}-\underset{2}{CH}=\underset{3}{CH}-\underset{4}{CH^2Br}$$

peut perdre HBr, H étant emprunté au carbone n° 4 et Br au carbone n° 1 (on peut également supposer que c'est le dibromure α desmotrope du précédent qui perd HBr en α). Le résultat est un bromoérythrène :

$$CH^2=CH-CH=CHBr$$

éther bromhydrique de l'énol :

$$CH^2=CH-CH=CHOH$$

et qui, par saponification, conduit à cet énol.

Celui-ci est l'une des formes énoliques de l'aldéhyde crotonique. En effet, l'ionisation de l'hydrogène acide crée les ions :

$$CH^2=CH-CH=CH-O^- \quad \text{et} \quad H^+$$

mais, par influence le premier devient :

$$CH^{2-}-CH^+-CH\ -CH^+-O^-$$

H se refixera alors sur l'un des pôles négatifs, mais non pas sur O^- où il a une trop grande mobilité. Les pôles voisins non saturés se neutraliseront en régénérant des doubles liaisons, de sorte qu'on arrivera soit à l'aldéhyde :

$$CH^2=CH-CH^2-CH=O$$

soit à l'aldéhyde crotonique :

$$CH^3-CH=CH-CH=O$$

Or, le sens de la migration allylpropénylique :

$$R-CH^2-CH=CH^2 \rightarrow R-CH=CH-CH^3$$

montre que l'hydrogène est moins mobile en position primaire qu'en position substituée; l'ion H choisira donc de préférence la place primaire par suite c'est bien l'aldéhyde crotonique que nous devons obtenir et c'est ce qu'a montré l'expérience.

Lorsqu'il y a des groupes méthyle substitués en 1 ou 4, un départ de HBr peut également se faire aux dépens d'un brome et d'un hydrogène de CH^3.

Ce départ a été constaté pour le 1.4-diméthyl et pour le 1.1.4 4-tétraméthyérythrène; il est alors spontané et se fait avec de bons rendements. Le bromure résultant est un monobromure primaire auquel je donne le nom de *bromure d'érythryle* (par analogie avec la dénomination « bromure de benzyle »).

Voici la théorie de la formation du représentant le plus simple :

$$\underset{\mathrm{H}}{\underset{|}{CH^2}}-CH-\underset{\mathrm{Br}}{\underset{|}{CH}}=CH-CH^2Br \rightarrow HBr +$$

$$CH^2=CH-CH=CH-CH^2Br \quad \text{(bromure d'érythryle)}$$

Elle se complique un peu pour les représentants plus substitués :

$$CH^3-CHBr-CH=CH-CHBr-CH^3 \rightarrow$$
$$HBr + CH^2=CH-CH=CH-CHBr-CH^3$$

Mais le brome secondaire subit deux fois la transposition allylique et revient sur le premier carbone.

Plus exactement, son départ crée l'ion pentapolaire :

$$CH^{2+}-CH^{-}CH^{+}-CH^{-}-CH^{+}-CH^3$$

et il se refixe sur le pôle + primaire de cet ion.

Le premier terme, le bromure d'érythryle est d'une obtention difficile; il s'en fait un peu dans l'action de l'eau alcaline sur :

$$CH^3-CHBr-CH=CH=CH^2Br$$

mais il est alors accompagné de :

$$CH^3-CH=CH-CH=CHBr$$

qui en est complètement inséparable, et peut-être aussi de son alcool, l'*alcool érythrylique* que je n'ai pas réussi à isoler :

$$CH^2OH-CH=CH-CH=CH^2$$

Le bromure d'érythryle s'obtient, toujours avec de très mauvais rendements, mais plus pur, dans l'action de la quinoléine sur un très grand excès de dibromure de méthylérythrène, mais il ne semble pas non plus exempt du bromométhylérythrène isomère.

Il fixe 4 atomes de brome par molécule, et il en résulte entre autres choses un pentabromure solide :

$$C^5H^7Br^5$$

auquel j'attribue la formule :

$$CH^2Br-CHBr-CHBr-CHBr-CH^2Br$$

Son point de fusion élevé (150°) fait pressentir un corps symétrique (pentabromhydrine de la xylite ou de l'adonite) et le principe de transbromuration exclut la première formule :

C'est donc probablement :

$$CH^2Br-\underset{\mathrm{H}}{\overset{\mathrm{Br}}{C}}-\underset{\mathrm{H}}{\overset{\mathrm{Br}}{C}}-\underset{\mathrm{H}}{\overset{\mathrm{Br}}{C}}-CH^2Br$$

mais il paraît délicat de le démontrer.

Partie expérimentale.

Elle se réduira à peu de chose, puisque la plupart des expériences que je viens de rappeler ont été décrites dans ma thèse *(loc. cit.)*. Cependant la saponification aqueuse du dibromure de 1-méthylérythrène, et l'étude de quelques-uns de ses dérivés n'ont pas été publiées.

Saponification du dibromure de méthylérythrène.

1re Expérience. — On a recueilli 200 gr. de dibromure provenant de la fixation du brome sur le carbure brut (Ch. Prévost, *C. R.*, t. **182**, 1926, p. 853) et passant de 85° à 86° sous 11 mm. à un débit de deux gouttes à la seconde; (ces précisions sont nécessaires car le dibromure, mélange de desmotropes distille d'une façon anormale). L'échantillon décrit est constitué en grosse majorité par l'isomère γ :

$$CH^3-CHBr-CH=CH-CH^2Br \quad \textit{trans}$$

On l'a chauffé pendant 30 h. à 80° avec un litre d'eau tenant en dissolution 100 gr. de carbonate de sodium.

Après ce temps, il surnage une faible couche huileuse noirâtre. On distille alors 1/2 litre d'eau qui entraîne avec elle des produits volatils et sera étudiée plus loin (distillat n° 1).

On reprend à l'éther le 1/2 litre restant, et jette la couche éthérée très foncée qui ne contient aucun produit séparable, puis on recommence l'épuisement par peu d'éther jusqu'à ce que la couche aqueuse soit à peu près incolore (l'éther dissout très peu de glycols en présence d'eau). La couche aqueuse est alors concentrée et débarrassée de la majorité des sels métalliques dissous, par additions successives d'alcool méthylique suivies de filtrations et de concentrations du filtrat. Quand il reste extrêmement peu d'eau, on reprend par un mélange d'alcool et d'éther absolus qui dissout très peu de sels métalliques et assez bien les glycols; on filtre, concentre et rectifie.

Voici les résultats de cette première expérience :

15 0/0 d'un glycol bouillant vers 92° sous 12 mm.

15 0/0 d'un glycol bouillant vers 108° sous 12 mm.

70 0/0 d'un glycol bouillant vers 126° sous 12 mm.

Ces chiffres sont approximatifs et s'entendent évidemment en 0/0 de l'ensemble.

2e expérience. — On a opéré dans des conditions identiques, mais cette fois avec 200 grammes de dibromure bouillant entre 60 et 80° sous 12 mm. c'est-à-dire contenant (avec diverses impuretés provenant de la bromuration des carbures étrangers au méthylérythrène) les trois bromures desmotropes-1.2, 1.4 et 3.4 en quantités comparables.

On a mis de côté le premier 1/2 litre de liquide distillé (distillat n° 2) et d'autre part les 3 glycols dont :

25 0/0 bouillait vers	...	92°	sous 12 mm.
20 — —	...	108	—
55 — —	...	126	—

3e expérience. — Enfin on a repris l'expérience avec 400 gr. de dibromure bouillant à 85-86 sous 12 mm., 1.000 gr. d'eau et 500 gr. de carbonate de sodium, mais cette fois à l'ébullition et en distillant lentement le produit au fur et à mesure de la réaction. Il en est résulté le distillat n° 3 et une eau assez pauvre en glycols et trop riche en sels métalliques pour que l'extraction des glycols soit rémunératrice (leur proportion était voisine de celle trouvée dans l'expérience n° 1, mais le rendement très mauvais).

Les méthylérythrèneglycols.

Les glycols provenant des 3 opérations furent joints fraction à fraction et soigneusement rectifiés.

Ceux bouillant à 107 et 126° sous 12 mm. ont été recueillis à point remarquablement fixe ; ils ont été facilement identifiés avec les deux glycols :

$$CH^3–CH{=}CH–CHOH–CH^2OH$$
$$CH^3–CHOH–CH{=}CH–CH^2OH$$

préparés, d'autre part, par la méthode à l'acétate de sodium.

Quant au plus volatil, il s'est scindé après 5 tours de distillation en deux paliers : 88°,90 sous 12 mm. et 93°,95 sous 12 mm. avec peu de matière dans l'intervalle ; il y a certainement 2 corps, mais, malgré l'étonnante facilité de séparation des érythrèneglycols, je ne prétends pas que chacune des fractions contenait un seul isomère, bien exempt de l'autre.

Voici les constantes des deux fractions :

Eb. = 88-90° sous 12 mm.	d_{21} = 1,0074	n_{21} = 1,4572	RM = 27,59
Eb. = 93-95° sous 22 mm.	d_{21} = 1,0103	n_{21} = 1,4585	RM = 27,58

Les R. M. des méthylérythrèneglycols sont : 27,76 (Brühl), 27,86 (Eisenlohr).

Ces deux corps qui, à part le point d'ébullition ont des constantes égales (aux erreurs de mesure près) sont sans doute les deux racémiques :

$$CH^2–CHOH–CHOH–CH{=}CH^2$$

que la théorie prévoit.

Analyses. — Glycol bouillant à 88-90° : Subst., 0gr,2119 ; CO^2, 0gr,4555 ; H^2O, 0gr,1901. C 0/0, 58.69 ; H 0/0, 9.98. Th., 58.82 et 9.804.

Glycol bouillant à 93-95° : Subst., 0gr,3245 ; CO^2, 0gr,6998 ; H^2O, 0gr,2906. C 0/0, 58.82 ; H 0/0, 9,95. Th. : 58.82 et 9.804.

Etude des distillats 1.2 et 3, le penténal α.

$$CH^3–CH^2–CH{=}CH–CHO$$

Le distillat n° 1 a une forte odeur aldéhydique, rappelant de très près celle de l'aldéhyde crotonique. Il colore rapidement le Schiff en rouge qui vire au bleu avec le temps ou par chauffage à 100°,

réduit le nitrate d'argent ammoniacal en argent pulvérulent ou colloïdal, s'échauffe en présence de bisulfite, et se combine à la semicarbazide.

La semicarbazone purifiée fond à 177°,5 (corrigé) sans décomposition. M. Delaby, qui l'a préparée le premier, indique 177°-178° pour le point de fusion du corps :

$$CH^3\text{-}CH^2CH{=}CH\text{-}CH{=}N\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2$$

L'identification de l'aldéhyde était donc faite, autre chose était de l'extraire.

Le distillat n° 1 hétérogène comprend une couche aqueuse (contenant le penténal et des alcools dissous en petite quantité) et une couche organique plus dense que l'eau et riche en composés bromés, mais contenant également le penténal et des alcools.

Il ne faut pas songer à extraire le penténal de l'une ou de l'autre par distillation car tous les produits qui l'accompagnent bouillent à peu près au même point que lui-même ; il eût été idéal de passer par une combinaison solide réversible. Malheureusement la combinaison bisulfitique des aldéhydes α-éthyléniques, qui contient 2 molécules de SO^3NaH est d'une part très soluble dans l'eau, d'autre part irréversible.

J'ai pensé qu'en n'ajoutant pas un excès de bisulfite, on pourrait peut-être s'arrêter à une combinaison réversible : $C^5H^8O.SO^3NaH$.

J'ai donc ajouté au distillat hétérogène quelques centimètres cubes de bisulfite commercial jusqu'à la disparition de l'odeur aldéhydique, la couche organique avait notablement diminué, indice du passage de l'aldéhyde qu'elle contenait, dans la solution aqueuse.

Après séparation du reste de la couche organique, la couche aqueuse a été lavée un grand nombre de fois à l'éther ; l'éther de lavage étant rassemblé et joint à la couche organique.

La couche aqueuse, par ébullition avec l'acide sulfurique étendu a régénéré l'aldéhyde avec un mauvais rendement, mais à l'état pur. Elle fut entraînée à la vapeur d'eau, séchée et rectifiée. Voici ses constantes :

$$\text{Eb.} = 127^\circ \qquad d_{21} = 0{,}858 \qquad n_{21} = 1{,}4385$$

Ce sont très exactement celles données par M. Delaby (Delaby, Thèse Paris, 1923). Ce penténal pur donne facilement et en grande abondance la semicarbazone fondant à 177°,5.

Je l'ai retrouvé à peu près dans les mêmes proportions dans le distillat n° 2 et à l'état de traces dans le distillat n° 3.

Autres sous-produits.

La portion extraite à l'éther du distillat n° 1 bisulfité a été privée de SO^2, séchée puis étudiée.

Elle contient un corps bouillant au point attendu pour les 2 bromures :

(I) $CH^3-CH=CH-CH=CHBr$ et

(II $CH^2=CH-CH=CH-CH^2Br$

mais trop léger pour cela ($d = 1,268$).

Ce n'est pas le penténal qui abaisse la densité, car le produit ne donne pas avec le Schiff une coloration immédiate.

Comme le produit présente les réactions caractéristiques de l'hydrogène mobile, j'admets qu'il contient peut-être l'un des alcools :

$CH^2=CH-CH=CH-CH^2OH$ ou

$CH^2=CH-CHOH-CH=CH^2$

dont on peut logiquement prévoir l'existence.

De fait la densité augmente après un séjour prolongé sur $CaCl^2$ fondu, et s'élève à 1.305, sans atteindre, par conséquent, la densité (1,335) du bromure d'érythyle préparé autrement.

L'échantillon de densité 1,305 avait un déficit de Br de 5 0/0 environ, néanmoins je pense qu'il est surtout composé des bromures I et II car chauffé longtemps avec l'eau alcaline, il redonne du penténal (réaction attribuée au bromure I) et un corps plus léger que l'eau, ne se bisulfitant pas, donnant les réactions de l'oxhydrile, obtenu malheureusement en quantité trop faible pour être identifié. (Un alcool ne pouvant provenir d'un bromure vinylique, sa formation peut être attribuée au bromure II).

Le distillat n° 2 avait en gros la même composition que le premier mais contenait, en outre, une quantité appréciable de dibromures $C^5H^8Br^2$ (impuretés des dibromures de méthylérythrène, non susceptibles de réagir sur l'eau ($CH^3-CH^2-CBr=CBr-CH^3$ par exemple).

Le distillat n° 3 contenait peu d'aldéhyde, des monobromure I et II et surtout le dibromure primitif inattaqué :

$CH^3-CHBr-CH=CH-CH^2Br$

partiellement transformé en ses isomères desmotropes.

Il semble bien que le passage à l'aldéhyde se fasse en 2 phases et que cette aldéhyde dérive du bromure I puisque : d'une part, celui-ci isolé redonne de l'aldéhyde par saponification ; d'autre part, l'aldéhyde ne se fait qu'à l'état de traces si on a soin d'éliminer le monobromure au fur et à mesure de sa formation en distillant dès le début de la réaction.

Le brome du bromure I est donc plus mobile que celui des simples bromures vinyliques qui ne se laissent saponifier qu'avec une extrême lenteur.

Bromure d'érythryle.

$CH^2Br-CH=CH-CH=CH^2$

Il a été entrevu dans l'étude des sous-produits de l'action de l'eau alcaline sur les dibromures de méthylérythrène et j'ai cherché à le préparer en attaquant systématiquement ces dibromures par un agent capable de leur enlever une molécule d'hydracide; j'ai employé la quinoléine.

Un mélange équimoléculaire de dibromure et de quinoléine chauffé progressivement réagit d'une façon explosive quand la température atteint 60° environ; une telle réaction ne donne guère que des goudrons. On en modère un peu l'allure en opérant sous pression réduite car la vaporisation des réactifs en abaisse la température, mais une grande partie du monobromure est entraînée dans la trompe par le départ de produits plus volatils.

J'ai finalement opéré ainsi.

Le dibromure est contenu dans un ballon fermé par un bouchon livrant passage à une entrée d'air, à la tige d'une ampoule à robinet et à une colonne à distiller reliée à un réfrigérant, lui-même relie à un ballon récepteur et à la trompe (20 mm.) On chauffe le dibromure un peu au-dessous de son point d'ébullition sous 20 mm. et on laisse tomber goutte à goutte la quinoléine par l'ampoule.

Il distille lentement un mélange de monobromure et de dibromure qui est ensuite rectifié sous basse pression.

Voici les constantes du monobromure isolé.

Eb. = 33-34° s. 16 mm. $n_{21} = 1{,}5205$, $d_{21} = 1{,}335$. RM. : 33,60. Th. 32,15

Il présente une forte exaltation, mais plus faible cependant que celle attendue. L'analyse lui assigne un pourcentage de brome correct :

Subst. : 0gr,2066; $NO^3Ag.n/10$, 19,90; $KCNS.n/10$, 5,90. Br 0 0, 54.21. Th., 54.41.

Aussi j'attribue la déficience de l'exaltation moléculaire trouvée à la présence d'un peu de bromométhylérythrène isomère :

$CH^3-CH=CH-CH=CHBr$

Le bromure d'érythryle est un corps très instable, ayant une grande tendance à la polymérisation; son odeur un peu plus piquante que celle du bromure d'allyle n'est cependant pas insupportable; le brome y est extrêmement mobile et se détache très facilement en présence d'une solution diluée et froide de potasse alcoolique.

Le bromure d'érythryle fixe facilement le brome et la fixation s'arrête à 4 atomes par molécules si on opère à une douce température (50°); au-dessous de cette température la saturation est incomplète.

1.2.3.4.5-Pentabromopentane.

$CH^2Br-CHBr-CHBr-CHBr-CH^2Br$

J'attribue cette formule à l'un des produits de la bromuration du bromure d'érythryle.

On obtient d'emblée un produit visqueux qui refuse de cristalliser par refroidissement; ce produit a (suivant une méthode qui m'avait réussi dans des cas semblables) été dissous dans un excès de chlorure de méthyle ; en évaporant une partie du solvant sous basse pression, on abaisse fortement la température de la solution qui reste très mobile et cristallise en partie ; l'excès de solvant est décanté, et les cristaux sont rapidement séchés sur une assiette poreuse préalablement refroidie.

Recristallisé une première fois dans l'alcool méthylique absolu, une seconde fois dans l'éther absolu, le bromure se présente sous la forme de cristaux distincts, trapus, ayant l'aspect des petits cristaux de sel marin. Ils fondent à 150° (corrigé) sans décomposition.

Analyse. — Subst. : 0gr,1875; $NO^3Ag.n/10$, 24,90; $KCNS.n/10$, 4,90; Br 0/0, 85.20. Th., 85.65.

Ce bromure solide est accompagné dans la bromuration du bromure d'érythryle, par des liquides contenant sans doute des isomères de position du bromure solide, mais dont je n'ai pu réussir la purification.

Conclusions.

Les dérivés de *semi-saturation* des carbures érythréniques existent sous 3 formes : une forme γ et deux formes α (lesquelles, dans des cas particuliers, se confondent en une seule, ce qui ramène à deux le nombre des isomères de position).

Je n'ai jamais pu mettre en évidence l'isomérie *cis-trans* chez les dérivés γ.

Suivant les mobilités décroissantes des radicaux additionnés, les isomères α et γ peuvent être : ou bien *desmotropes* (avec la *pseudomérie* comme cas limite) ou bien *mésomères*. De toute façon ils sont *tautomères*, c'est-à-dire présentent des réactions de double décomposition *anormales*, chacun d'eux conduisant, en général, à un mélange des 3 isomères de position du nouveau composé, et non pas seulement à celui qui correspond à l'isomère dont on est parti.

La desmotropie est réalisée pour les *dibromures*, mais l'équilibre entre les formules α et la forme γ n'est atteint que très lentement.

Aux basses températures, la desmotropie des dibromures correspond presque à une pseudomérie, car la forme γ *trans* prédomine de beaucoup ; lorsque cette forme γ est solide, la pseudomérie est rigoureusement réalisée ; en l'absence de solvant il n'existe que la forme solide γ lorsque l'équilibre est atteint.

Les formes α ne peuvent être stables que si elles sont ellesmêmes solides.

Les *diacétines*, les *diéthylines*, les *glycols*, sont mésomères à la

température ordinaire ; le passage des diacétines aux glycols et le retour inverse sont des réactions normales, car elles ne mettent pas en jeu d'ions multipolaires, se faisant par le schéma :

$$\boxed{RO}\text{-H} + R'C{=}O(\text{-}OH) \rightleftarrows R'C(\boxed{OR})(\text{-}O\text{-}H)(\text{-}OH) \rightleftarrows R'C(\boxed{OR}){=}O + HOH$$

qui ne fait appel qu'à l'ion RO^- unipolaire et non à l'ion R^+ multipolaire dans les composés allyliques.

Par contre le passage des bromures aux acétines et aux éthylines ; le passage direct aux glycols et le retour inverse sont toujours anormaux.

L'anomalie peut être masquée dans des cas particuliers ; celui, par exemple, où l'on part d'une forme pseudomère, pour arriver soit à une autre forme pseudomère, soit à une très grande majorité du mésomère correspondant à cette forme, exemple :

$$CH^2Br\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2Br + CH^3COONa \rightarrow$$
$$CH^3CO^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2OCOCH^3$$

Mais une étude plus attentive permet souvent de déceler des traces de l'autre isomère qui avaient échappé à une première observation.

Dans une réaction de double décomposition, les 3 mésomères se comportent de même *qualitativement*, mais non *quantitativement*, chacun d'eux tendant, en général, à donner plus que les autres, le dérivé qui lui correspond.

Des réactions secondaires semblent, avec les réactions principales que je viens de résumer, caractériser la fonction que nous étudions ; en voici deux :

1° Des départs du substituant avec un H de la chaîne érythrénique conduisent à des érythréniques substitués :

$$R\text{-}CHX\text{-}CH{=}CH\text{-}CH'X \rightarrow R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CHX + HX$$

2° Des départs du substituant avec un H d'une chaîne latérale conduisant à des composés *érythryliques* :

$$R\text{-}CHX\text{-}CH{=}CH\text{-}CHX\text{-}CH^3 \rightarrow HX$$
$$+ R\text{-}CHX\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH^2 \rightarrow$$
$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH^2X$$

Cette étude sommaire est loin d'avoir épuisé le sujet : elle semble toutefois avoir donné à la question un nouvel aspect. Mais elle ouvre la voie à des recherches ultérieures susceptibles de vérifier les conclusions qu'imposent les théories ioniques adoptées. Il est regrettable que la rareté des matières premières, la difficulté surtout de les obtenir à l'état pur limitent considérablement le champ des recherches expérimentales pratiquement rémunératrices.

N° 106. — Sur l'α-glucoheptulose et l'α-glucoheptulite; par MM. Gabriel BERTRAND et Georges NITZBERG.

(3.7.1928.)

On a vu comment nous avions obtenu, par culture de la bactérie du sorbose dans une décoction de levure additionnée d'α-glucoheptite de synthèse, un sucre réducteur cristallisé, de formule brute $C^7H^{14}O^7$: l'α-glucoheptulose (1). D'après les observations antérieures de l'un de nous sur la manière de se comporter de la bactérie du sorbose à l'égard des alcools plurivalents, il était probable que la fonction réductrice du nouveau sucre devait être de nature cétonique. Ces observations ont en effet montré que lorsque la bactérie attaque un alcool plurivalent, c'est à une des fonctions alcooliques secondaires qu'elle s'en prend et qu'elle la transforme, par oxydation, en fonction cétonique; les mêmes observations ont montré que la bactérie transforme aisément les sucres réducteurs du groupe des aldoses en acides monobasiques correspondants, tandis qu'elle laisse les sucres cétoniques pour ainsi dire inaltérés dans le milieu de culture (2). Les expériences que nous publions aujourd'hui ont été entreprises pour vérifier, par des méthodes purement chimiques, si l'α-glucoheptulose est bien un sucre de nature cétonique. Elles nous ont permis de préparer un alcool heptavalent dont les propriétés ne correspondent à aucun de ceux qui ont déjà été décrit et que nous étudierons sous le nom d'α-glucoheptulite.

Réactions colorées.

Tout d'abord, l'α-glucoheptulose donne des réactions colorées furfuriques avec la plus grande facilité lorsqu'on le chauffe doucement avec l'orcine (coloration rose-violet, puis précipité bleu), avec la phloroglucine (coloration jaune, puis précipité jaune-brun), avec la résorcine (coloration rose, puis rouge-brun et précipité de même couleur), en présence d'acide chlorhydrique *étendu* de deux fois son volume d'eau (3). Or, d'une façon générale, on n'obtient des réactions de ce genre avec les sucres aldéhydiques qu'en présence d'acide concentré, alors que les sucres cétoniques (et les méthylpentaldoses) les fournissent déjà aisément avec l'acide étendu (4). Mais ce ne sont là que des réactions de probabilité. La manière de se comporter vis-à-vis du brome en présence de l'eau est beaucoup plus caractéristique.

Action du brome.

Lorsqu'on ajoute du brome à la solution aqueuse d'un aldose, celui-ci est transformé quantitativement en acide et le pouvoir

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1928, t. 43, p. ,

(2) Gab. Bertrand, *Ann., chim. phys.* (8), 1904, p, 181.

(3) On trouvera décrites d'autres réactions colorées dans : G. Nitzberg, *Thèse Fac. Sc.*, Paris, 1928.

(4) Voir en particulier, Gab. Bertrand, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1925, t. 7, p. 436.

réducteur disparait. Il n'en est pas ainsi dans le cas d'un cétose même après plusieurs jours de contact, le sucre résiste à l'oxydation et on le retrouve en entier. Pour éprouver la fonction réductrice de l'α-glucoheptulose, nous avons dissous $0^{gr},040$ de ce sucre dans 2 cc. d'eau, ajouté 3 gouttes de brome et laissé réagir dans un tube bouché, à la température ordinaire, en agitant de temps en temps au début pour dissoudre le réactif. Après trois jours, le brome resté libre a été chassé par ébullition et nous avons pris le pouvoir réducteur du liquide avec le réactif cupro-potassique. La quantité de cuivre précipité a été de 68 milligrammes, tandis qu'un essai direct de réduction sur 40 milligrammes de sucre pur a donné $68^{mgr},7$. La fonction réductrice de l'α-glucoheptulose se comporte donc comme celle des autres sucres cétoniques vis-à-vis du brome en présence de l'eau.

Action de l'amalgame de sodium.

L'action hydrogénante de l'amalgame de sodium sur la solution aqueuse d'α-glucoheptulose est encore plus démonstrative et plus intéressante. Quand on fixe l'hydrogène dégagé par l'amalgame de sodium au contact de l'eau sur un sucre réducteur en prenant la précaution d'opérer en milieu neutre ou plutôt légèrement acide, de façon à éviter toute isomérisation, on obtient un seul alcool plurivalent dans le cas où le sucre est aldéhydique, mais on en obtient deux dans le cas où il est cétonique. C'est justement cette dernière éventualité qui s'est produite avec l'α-glucoheptulose.

Dans une expérience, 20 gr. de sucre ont été dissous dans cinq fois leur poids d'eau distillée; on a acidulé la solution avec 2 cc. d'un mélange de 65 gr. d'acide sulfurique avec 80 gr. d'eau; on a ajouté 100 gr. d'amalgame à 2,5 0/0 de sodium et agité fortement. Dès que la réaction est devenue alcaline au papier de tournesol on a versé 2 cc. de l'acide étendu, continué à agiter et répété les additions d'acide jusqu'à concurrence des 100 cc. nécessaires pour saturer la soude produite par 100 gr. d'amalgame. On a ajouté alors 100 nouveaux grammes d'amalgame et poursuivi la série des opérations de manière à employer 1200 gr. d'amalgame. La durée de la réduction a été de deux heures et demie environ, pendant lesquelles on a maintenu la température du mélange en réaction au-dessous de + 30 à + 35°, en plaçant de temps en temps le flacon où cette réaction avait lieu dans un bain d'eau glacée.

Le mercure a été séparé par décantation, le liquide exactement neutralisé par la soude et additionné de deux volumes d'alcool à 95 0/0 pour précipiter la plus grande partie du sulfate de sodium. Après essorage et lavage du précipité par l'alcool à 65 0/0, les solutions hydro-alcooliques ont été réunies, concentrées par distillation dans le vide à moins de 50 gr. et ce résidu épuisé par ébullition avec de l'alcool fort de façon à dissoudre les heptites et à laisser presque entièrement le sulfate de sodium.

Enfin, les extraits alcooliques ont été amenés, d'abord par distillation, puis par évaporation sur l'acide sulfurique, dans le vide, au poids de 27 gr. Il s'est déposé une masse cristalline que l'on a

essorée à la trompe puis soumise à une pression lente et continue entre des lits de papier Berzélius; elle s'est réduite ainsi au poids de 10 gr. On a purifié la substance ainsi obtenue en la recristallisant plusieurs fois, par dissolution à chaud et refroidissement dans l'alcool à 80 centièmes. jusqu'à constance du point de fusion. Cette substance est nouvelle, d'après ses propriétés et nous la décrirons sous le nom d'α-glucoheptulite.

L'α-glucoheptulite.

L'α-glucoheptulite est, comme la plupart de ses isomères, très soluble dans l'eau. Sa solubilité dans l'alcool à 80 centièmes est, au contraire, assez faible, voisine de 1,5 0/0 à la température ordinaire.

De la solution à chaud dans ce dernier dissolvant, elle cristallise en une masse de sphérocristaux formés de fines aiguilles blanches, d'aspect soyeux.

Son point de fusion, pris au bloc Maquenne, est très net et situé à + 144°.

Sa structure est dissymétrique car elle dévie à gauche le plan de la lumière polarisée ; en solution aqueuse à 5 0/0 son pouvoir rotatoire, mesuré sous 5 décimètres et à la température de + 20°, est $(\alpha)_D = -2°,24$, très supérieur à celui des heptites en général.

L'analyse élémentaire correspond bien à la formule prévue $C^7H^{16}O^7$. Nous avons trouvé, en opérant sur 0gr,1589 de matière :

CO^2 = 0gr,2292	d'où C = 39,37 0/0	Calculé :	39,62 0/0
H^2O = 0gr,1109	d'où H = 7,80	—	7,55

Une partie du produit a été transformée en éther acétique. Pour cela un demi-gramme a été chauffé avec précaution dans un tube à essais avec 3 cc. d'anhydride acétique rectifié et quelques grains de chlorure de zinc fondu; l'heptulite a d'abord fondu, englobant le sel métallique, mais, après une dizaine de minutes de chauffage à la température de l'ébullition et en agitant continuellement, la solution est devenue complète et la réaction a paru terminée. On a refroidi et versé le liquide dans une vingtaine de centimètres cubes d'eau, en agitant énergiquement : l'acétine brute a été décantée, remplacée par un égal volume d'eau distillée au sein duquel on a agité de temps en temps la masse d'acétine : après trois heures, celle-ci a commencé à cristalliser. Le lendemain matin, on a recueilli les cristaux par filtration, on les a lavés avec de l'eau jusqu'à complète neutralité et desséchés dans le vide sur l'acide sulfurique. On a obtenu ainsi 0gr,45 de produit brut, fondant vers + 106°, que l'on a recristallisé à plusieurs reprises dans un mélange de deux parties d'alcool et d'une partie d'eau, jusqu'à point de fusion constant, que nous avons trouvé être situé à + 116-117°.

Dans le chloroforme, où il se dissout avec une grande facilité, cet éther acétique a accusé, à la concentration de 1,5 0/0 et sous une épaisseur de 22 centimètres, une faible déviation voisine de 2 minutes vers la droite.

L'α-glucoheptite.

Les eaux-mères réunies de la glucoheptulite, aussi bien débarrassées que possible de cette dernière, ont été ramenées au poids de 20 gr. et additionnées à chaud de 70 cc. d'alcool à 95°. Après refroidissement, on a isolé par essorage 3^{gr},5 d'un produit, fusible à + 121°, que l'on a dissous dans 25 cc. d'alcool à 80 centièmes bouillant; on a amorcé avec quelques cristaux d'α-glucoheptite artificielle. Il s'est déposé de longues aiguilles blanches qui, recristallisées plusieurs fois dans l'alcool à 80 0/0, jusqu'à constance du point de fusion, fondaient à + 129-130°, présentaient la composition et tous les caractères, y compris l'inactivité sur le plan de la lumière polarisée, de l'α-glucoheptite de synthèse.

Constitution de l'α-glucoheptulose et de l'α-glucoheptulite.

Tout d'abord, les résultats que nous venons d'exposer démontrent que le nouveau sucre réducteur obtenu par l'action de la bactérie du sorbose sur l'α-glucoheptite est bien, comme on pouvait le supposer, un sucre à fonction cétonique.

Ensuite, ils nous permettent d'imaginer, au moins à titre provisoire, quelles sont les formules structurales de l'α-glucoheptulose et de l'α-glucoheptulite.

L'α-glucoheptite artificielle de E. Fischer dont nous sommes partis ne peut être représentée, d'après son mode de préparation et son absence de pouvoir rotatoire que par la formule suivante :

$$\text{(I)}\qquad \mathrm{CH^2OH-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH^2OH}$$

dans laquelle les deux chaînons alcooliques secondaires extrêmes doivent être transformables en carbonyles par la bactérie du sorbose si, toutefois, aucune observation nouvelle ne vient contrarier cette manière de voir. Suivant la place où la transformation microbienne a lieu, on peut donc s'attendre pour l'α-glucoheptulose, soit à la structure représentée par la formule :

$$\text{(II)}\qquad \mathrm{CH^2OH-CO-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH^2OH}$$

soit à celle qui correspond à la formule :

$$\text{(III)}\qquad \mathrm{CH^2OH-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CO-CH^3OH}$$

Par hydrogénation, l'une comme l'autre de ces structures conduit à un mélange d'α-glucoheptite (I) régénérée et d'un second alcool plurivalent qui est :

$$(IV)\qquad \begin{array}{ccccccccccccc} & & OH & & H & & OH & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ CH^2OH & — & C & — & C & — & C & — & C & — & C & — & CH^2OH \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ & & H & & OH & & H & & OH & & OH & & \end{array}$$

si l'α-glucoheptulose possède la formule (II) et :

$$(V)\qquad \begin{array}{ccccccccccccc} & & H & & H & & OH & & H & & OH & & \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ CH^2OH & — & C & — & C & — & C & — & C & — & C & — & CH^2OH \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ & & OH & & OH & & H & & OH & & H & & \end{array}$$

si le sucre cétonique possède, au contraire, la formule (III).

Il est facile de voir que ces deux dernières formules sont individuellement dissymétriques, ce qui s'accorde avec le pouvoir rotatoire de l'α-glucoheptulite, mais qu'elles sont, au contraire, l'une par rapport à l'autre, absolument symétriques. Théoriquement, les deux substances qu'elles représentent devraient être les deux β-glucoheptites, *l* et *d*. Pratiquement, il n'est pas encore possible d'affirmer que l'α-glucoheptulite est une des deux β-glucoheptites : la forme à pouvoir rotatoire droit de ces substances artificielles a bien été obtenue à l'état cristallisé, par L. H. Philippe (5), mais les constantes physiques publiées ne sont pas superposables. De nouvelles recherches doivent être entreprises pour savoir si les divergences constatées tiennent à ce que les alcools plurivalents à comparer n'ont pas suffisamment été purifiés ou si ces alcools appartiennent vraiment à des espèces chimiques différentes.

N° 107. — Action du chloral anhydre sur les aminoalcools et les éthers oxyamines à fonction aminée tertiaire (1); par E. FOURNEAU et Mlle W. BRYDOWNA.

(30.6.1928.)

Les combinaisons du chloral avec les alcools sont connues depuis longtemps (2). Le demi-acétal méthylique $CCl^3CHOHOCH^3$ bout à 106°; le dérivé éthylique à 115-116°. Ces demi-acétals fournissent, par ébullition avec l'anhydride acétique, des éthers-sels et parfois même des diéthers-sels avec déplacement du radical alcoylé. L'alcoolate de chloral est assez stable ; on peut le séparer de sa solution alcoolique par addition de chlorure de calcium. Cependant, au cours de sa distillation on observe un dédoublement partiel en

(5) L. H. Philipps, *Ann. chim. phys.* (8), 1912, t. 26, p. 289.

(1) Ce travail avait été déjà commencé par l'un de nous au laboratoire de recherches des Etablissements Poulenc frères avec M. Charpentier et M. Fiore.

(2) *D. ch. G.*, 1870, t. 3, p. 444. — Martius et Mendelssohn-Bartholdy Jakobsen, *Ann. Lieb.*, t. 157, p. 244. — A. Lieben, *D. ch. G.*, 1870, t. 3, p. 907. — *J. f. Prakt. Ch.*, 1869, p. 501.

chloral et alcool; les composants se combinent ensuite dans le récipient où on recueille les produits de la distillation.

Comme autres dérivés du chloral on peut citer sa combinaison avec la monochlorhydrine du glycol, les acétals mixtes méthylique et éthylique, propylique, isopropylique, etc. On connaît aussi les substances obtenues en combinant le chloral avec des éthers d'acides alcools dans lesquels un des oxydryles de l'hydrate de chloral et l'oxhydryle de l'acide alcool interviennent pour donner un éther oxyde avec départ d'une mol. d'eau, et où l'autre fonction alcoolique de l'hydrate de chloral forme un éther-sel avec la fonction acide de l'acide alcool, par exemple les chloralides de l'éther trichlorolactique, de l'acide lactique, de l'acide phénylglycolique. Le chloralide de l'acide lactique possède la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH\text{-}O \\ \quad\;\; | \qquad\quad > CH\text{-}CCl^3 \\ \quad\; CO\text{-}O \end{array}$$

Les alcoolates de chloral provenant des alcamines constituent un type particulier qui n'avait pas encore été signalé. A première vue ils devaient présenter quelques particularités intéressantes. Comment se comporterait, par exemple, l'oxhydryle libre en présence des chlorures d'acide? Ceux-ci peuvent, en effet, agir de deux manières ;

$$\begin{array}{l} \quad CH^2\text{-}N<^{CH^3}_{CH^3}, \; HCl \\ \quad\; | \\ C^2H^5\text{-}C\text{—}O\text{—}CH\text{-}CCl^3 \\ \quad\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad CH^3 \quad OCOC^6H^5 \end{array} \qquad \text{et} \qquad \begin{array}{l} \quad CH^2\text{-}N<^{CH^3}_{CH^3}, \; HCl \\ \quad\; | \\ C^2H^5\text{-}CO\text{-}COC^6H^5 \\ \quad\; | \\ \quad CH^3 + CHO\text{-}CCl^3 \end{array}$$

Dans le premier cas la formule des alcoolates se trouverait naturellement bien établie. Il est vraisemblable, en outre, que les nouveaux complexes offriraient un certain degré de stabilité. On pouvait également se demander si les dérivés benzoylés contenant le reste acide en dehors de la fonction alcoolique de l'amino-alcool, posséderaient les propriétés anesthésiques qui caractérisent les éthers benzoylés de toutes les alcamines.

Les aminoalcoolates de chloral se préparent en mélangeant à froid : 1 mol. de chloral et 1 mol. d'aminoalcool. Le mélange s'échauffe très fortement et il est bon de le refroidir par de la glace. Quand on met en œuvre l'éthyldiméthylaminodiméthylcarbinol (base de la Stovaïne), comme les points d'ébullition de la base et du chloral anhydre sont très voisins, le mélange des deux corps distille à une température voisine de 80-90° qui ne peut être évidemment celle du complexe, lequel devrait bouillir beaucoup plus haut. Lorsqu'on emploie des bases bouillant plus haut que le chloral anhydre, le mélange se décompose à l'ébullition même dans le vide, une partie du chloral anhydre distille pour son compte, puis la base distille à son tour et on obtient un assez fort résidu noir.

En somme, les dérivés des amino-alcools sont dissociés quand on les distille, et comme les combinaisons ne sont pas cristallisées

il est impossible de savoir si ou a affaire à des corps purs ou non. Il est vraisemblable toutefois que, quand on fait agir les deux corps en quantité théorique, la réaction est intégrale. Par contre, comme on le verra plus loin, si on éthériiie la fonction alcool de l'hydrate de chloral restée libre, on obtient des éthers stables, distillables sans dissociation.

Préparation du demi-acétal de l'hydrate de chloral et de diméthylaminométhyléthylcarbinol.

$$C^2H^5-C(CH^3)-O-COH-CCl^3$$
$$|$$
$$CH^2N(CH^3)^2$$

On mélange 48 gr. de chloral anhydre avec 42 gr. de diméthylaminoéthylméthylcarbinol. La combinaison s'accompagne d'un assez fort dégagement de chaleur. On abandonne pendant quelques heures et on distille dans le vide sous 10 mm. Presque tout le liquide passe sous 56-58°. C'est à peu près le point d'ébullition dans le vide du chloral et de la base pris séparément. Dans la réaction précédente il se fait donc un mélange dissociable, chacune des deux substances qui le composent distille séparément, et elles se recombinent dans le récipient où on les reçoit. La combinaison du chloral et de la base fournit un chlorhydrate. Quand on traite sa solution éthérée par une solution éthérée d'acide chlorhydrique, il se sépare une poudre cristalline qu'on peut faire recristalliser dans l'alcool absolu additionné d'éther anhydre. Des cristaux losangiques se déposent ; ils fondent à 128-130° en se décomposant. Si on chauffe la combinaison avec un peu de soude elle est presque immédiatement détruite avec séparation de chloroforme.

L'action du chlorure de benzoyle, donne deux substances : d'une part, de la stovaïne et d'autre part l'éther benzoïque de la combinaison.

On mélange 10 gr. de chlorure de benzoyle, 10 gr. de base chloral (c'est le nom simple que nous donnons à la combinaison) et 20 gr. de benzène. Le mélange s'échauffe. On l'abandonne pendant 24 h. Un précipité eristallin se sépare. On décante le benzène et on lave le précipité avec le même solvant à 2 ou 3 reprises, puis enfin avec de l'éther. La solution benzénique, additionnée d'éther, est abandonnée. Il se fait un nouveau précipité. Chacun des précipités est recristallisé séparément dans l'alcool additionné d'éther. Il se sépare tout d'abord des cristaux transparents volumineux, puis, en plus petite quantité, des cristaux sphériques. opaques, ressemblant à de la leucine. Ces petits cristaux sont éloignés mécaniquement par lavage. Les cristaux brillants fondent à 196-198° en se décomposant. Le dosage de chlore donne un pourcentage de 8,67 au lieu de 8,47 calculé pour le chlorhydrate de l'éther benzoïqne de la base chloral. Les eaux-mères fournissent surtout le corps opaque cristallisant en petits amas mêlés de quelques cristaux brillants. Après plusieurs cristallisations on obtient une substance dont le point de fusion (175°) ne varie plus. L'analyse de ce sel montre qu'il s'agit de la stovaïne.

La combinaison benzoylée de la base chloral a des propriétés anesthésiques très puissantes mais qui sont inutilisables en raison de la forte acidité de la combinaison.

Dérivé acétylé. $CCl^3\text{-}CH\text{-}O\text{-}C(C^2H^5)(CH^3)CH^2N\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$

Chlorhydrate. — Base du chloral 30 gr. Chlorure d'acétyle 8 gr. Acétone 20 cc. Mélanger. Il se produit un fort échauffement. Refroidir. Après quelques minutes tout se prend en une masse cristalline. Essorer. Laver avec de l'acétone. On obtient 7gr,7 de produit brut. Recristalliser dans le moins possible d'acétone. Aiguilles fines fondant à 186°. Après une deuxième cristallisation le point de fusion se fixe à 193°.

0gr,2125 de subst. exige 6 cc. $AgNO^3$ $n/10$. — Calculé pour $CCl^3\text{-}CH(OCOCH^3)\text{-}O\text{-}C(C^2H^5)(CH^3)CH^2N(CH^3)^2HCl$ 9,93 (pour le chlore de HCl formant le sel). — Trouvé : 10,0.

Base acétylée libre. Le chlorhydrate est dissous dans l'eau. La solution, additionnée de carbonate de soude est extraite à l'éther. L'éther est séché sur du sulfate de soude et évaporé. Le résidu fractionné, fournit un liquide bouillant à 158-160°. C'est la base acétylée, beaucoup plus stable par conséquent que la base chloral. Comme dans le cas des alcoolates de chloral l'acétylation de l'oxhydryle resté libre empêche la dissociation de l'alcoolate.

Dans un brevet pris par les Etablissements Poulenc frères et E. Fourneau, pour l'obtention du dérivé du chloral avec les éthers éthylique et propylique de l'acide diméthylaminooxyisobutyrique des substances analogues aux précédentes ont été décrites mais elles s'en distinguent toutefois par le fait qu'elles distillent très bien et à une température notablement supérieure à celle des composants. D'autre part, ces substances cristallisent et les pointa de fusion qui sont donnés dans le brevet pour les éthers éthylique et propylique sont tellement voisins qu'on peut se demander s'il ne s'agit pas d'une seule et même substance.

Notre attention a été attirée sur ce point et nous avons préparé les dérivés chloralés dont il s'agit; ils s'obtiennent avec la plus gronde facilité dans les conditions décrites dans le brevet.

On mélange par exemple 50 gr. de l'éther éthylique du 3-diméthylamino-2-méthylpropane-2-oloïque avec 42 gr. de chloral anhydre en évitant un trop grand échauffement. On laisse quelque temps en contact et on distille dans le vide. Une petite partie du liquide passe entre 60-75° sous 20 mm., c'est l'éther aminé qui n'a pas réagi, mais la majeure partie passe sous 22 mm. à 140-142°. Le poids distillé est de 65 gr.

Le liquide distillé se prend en masse cristalline que l'on essore et que l'on redissout à chaud dans l'éther de pétrole bouillant. On obtient par refroidissement des prismes quadrangulaires très volumineux fondant à 66-67°, solubles dans tous les solvants orga-

niques, insolubles dans l'eau. Le chlorhydrate de cette substance cristallise en fines aiguilles très solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'acétone et fondant vers 180-186°. Subst., 0gr,1611; $AgNO^3$, 5cc,3; trouvé : Cl 0/0, 11,44. Calculé : Cl 0/0, 11,32.

Or, si on emploie l'éther propylique an lieu de l'éther éthylique on obtient un produit qui distille exactement au même point que le précédent, qui fond également au même point, et enfin le point de fusion n'est pas abaissé par le mélange des deux produits. Il s'agit donc d'une seule et même substance.

Abandonnée à l'air cette dernière ne tarde pas à prendre un aspect opaque, à se réduire en poudre; elle se transforme en un produit tout à fait différent qui n'est pas autre chose qu'un mélange d'hydrate de chloral et d'acide diméthyl-aminooxyisobutyrique provenant de l'hydratation de la combinaison :

L'analyse conduit à la formule :

$$\begin{array}{l} CH^2-N<\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix} \\ \quad | \\ CH^3-C—O \\ \quad |\qquad\quad \rangle CH-CCl^3 \\ \quad CO-O \end{array}$$

alors que dans le brevet on lui attribue la forme :

$$\begin{array}{l} CH^2-N<\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix} \\ \quad | \\ CH^3-C-O-CHOH-CCl^3 \\ \quad | \\ \quad CO^2C^2H^5 \end{array}$$

C'est donc à la fois un éther de l'hydrate de chloral, un demi acétal de ce même hydrate, et un chloralide tout à fait analogue au dérivé acétylé de la base chloral avec cette seule différence qu'ici, la fonction acide formant l'éther est attaché à la molécule.

(Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Institut Pasteur).

N° 108. — Contribution à l'étude des uréides des acides bromo-valérianiques. III. — Influences sur les propriétés physiologiques de la migration de l'halogène dans la chaîne de l'acide; par MM. FOURNEAU et FLORENCE.

(29.1.1928.)

Des recherches publiées dans deux articles précédents portant sur les uréides des acides bromo-valérianiques, nous avons pu conclure : 1° Que la ramification de la chaîne de l'acide se traduisant par des différences d'ordre physique a une influence manifeste sur les propriétés pharmacodynamiques, l'intensité hypnotique étant parallèle à cette ramification; 2° Que le groupement

$$\begin{array}{l} -C-CO-NH-CO-NH^2 \\ \ | \\ Br \end{array}$$

, qui existe dans des composés particulière-

ment actifs de cette série, le bromural par exemple, n'est pas indispensable, qu'en un mot la position du brome en α n'est pas une condition *sine qua non* de l'action hypnotique, la bromopivalylurée se montrant très narcotique.

Nous avons étendu ces recherches aux acides bromo-valérianiques normaux et aux acides bromo-méthyl-éthyl-acétiques. Ici 8 formes isomériques sont possibles :

$CH^3-CH^2-CH^2-CH(Br)-COOH$

Ac. α-valérianiqne normal.

$CH^3-CH(Br)^3-CH^2-CH^2-COOH$

Ac. γ-valérianique normal.

$CH^3-CH^2-CH(Br)-CH^2-COOH$

Ac..β-valérianique normal.

$CH^2(Br)-CH^2-CH^2-CH^2-COOH$

Ac. δ-valérianique normal.

$(CH^3-CH^2)(CH^3)>C(Br)-COOH$

Ac. α-hromo-méthyl-éthyl-acétique.

$\overset{4}{CH^2}-\overset{3}{CHBr}(CH^3)>\overset{2}{CH}-\overset{1}{COOH}$

Ac. 3-bromo-2-Méthyl-butanoïque.

$(CH^3-CH^2)(CH^2Br)>CH-COOH$

Ac. α-élhyl-β-bromo-propionique.

$(CH^2Br-CH^2)(CH^3)>CH-COOH$

Ac. α-méthyl-γ-bromo-propionique.

Nous avons préparé les uréides de ces acides valérianiques bromés et les avons essayés au point de vue biologique. Comme nous le verrons la règle précédente s'est montrée confirmée : lorsque le coefficient de partage est favorable, la propriété narcotique apparaît quelle que soit la position du brome dans la chaîne de l'acide.

I. — *Uréide de l'acide α-bromo-valérianique normal* :

$$CH^3-CH^3-CH^2-CH(Br)-CO-NH-CO-NH^2$$

Cet uréide préparé par l'action du chlorure de α-bromo-valéryle sur l'urée a été décrit dans l'article précédent.

II. — *Uréide de l'acide β-bromo-valérianique normal* :

$$CH^3-CH^2-CH(Br)-CH^3-CO-NH-CO-NH^2$$

Cet uréide a été obtenu par action du chlorure de l'acide β-bromo-valérianique normal sur l'urée.

Préparation de l'acide β-bromo-valérianique. — L'acide a été

préparé par l'action de HBr en solution saturée à 0° sur l'acide pentène-α.β-oïque :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH + HBr = CH^3\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}COOH$$

L'acide non saturé a été obtenu suivant la technique de Staudinger (1), par l'action de l'acide malonique sur l'aldéhyde propionique en présence de pyridine et au sein de l'éther anhydre :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + CH^2\begin{matrix}\nearrow COOH\\ \searrow COOH\end{matrix} = CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH + H^2O + CO^2$$

L'acide non saturé se présente sous la forme d'une huile incolore, brunissant légèrement à l'air, cristallisant à + 4°. L'acide placé dans un cylindre bouché à l'émeri est additionné de trois fois son volume d'acide bromhydrique saturé à 0°. Au bout de quelques jours, en ayant soin d'agiter de temps en temps, le mélange se trouble et bientôt se sépare en deux couches. On refroidit dans un mélange réfrigérant. L'acide bromé cristallise, on essore sur laine de verre, on sèche dans le vide sur SO^4H^2 et KOH, après recristallisation dans la ligroïne. On obtient l'acide β-bromo-valérianique normal sous forme de beaux cristaux fondant à 50° (2).

Le chlorure d'acide correspondant a été obtenu par l'action du chlorure de thionyle (4 molécules) sur l'acide (1 molécule). On chauffe au B.-M. pour activer la réaction et on évapore l'excès de $SOCl^2$ dans le vide, sans distiller le chlorure d'acide.

L'uréide a été préparé très aisément par l'action du chlorure d'acide (13 gr.) sur l'urée (10 gr.). La réaction a lieu presque à froid après un contact de 24 heures.

L'uréide de l'acide β-bromo-valérianique se présente sous la forme de fines aiguilles fondant à 184° après deux cristallisations dans le toluène.

Analyse. — N, 12,50, 12,59; Br, 36,01, 35,98. — Calculé pour $C^6H^{11}N^2O^2Br$: N, 12,55; Br, 35,87.

III. — *Uréide de l'acide γ-bromo-valérianique normal* :

$$CH^3\text{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2$$

Cet acide a été préparé par l'action du chlorure de l'acide γ-bromovalérianique normal sur l'urée.

Préparation de l'acide γ-bromo-valérianique normal. — Cet acide a été préparé par Messerschmidt (3) en saturant l'acide allylacétique par HBr :

$$CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH + HBr = CH^3\text{-}CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH$$

L'acide allyl-acétique peut se préparer soit par condensation du bromure d'allyle avec le malonate d'éthyle sodé et décomposition ultérieure de l'acide allyl-malonique par la chaleur. (Conrad et Limpach) (4), soit par condensation de l'iodure d'allyle avec l'éther acétyl-acétique sodé (Messerchmidt) (5). Dans les deux cas, les rendements sont à peu près les mêmes : 60 à 70 0/0 de la théorie.

L'acide allyl-acétique ainsi obtenu se présente sous la forme d'un liquide bouillant à 187-189°, ne cristallisant pas, même à —20°.

L'acide bromé en γ a été obtenu en saturant l'acide par HBr. L'halogène, en effet, suivant la règle établie par Markonikow (6), se porte sur le carbone le moins hydrogéné de la double liaison :

$$CH^2{=}\underset{\underset{H-Br}{|}}{CH}-CH^2-CH^2-COOH + HBr = CH^3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH^2-CH^2-COOH$$

L'opération se fait comme précédemment en traitant l'acide par trois à quatre fois son volume d'acide saturé à 0°. Le mélange est instantané avec léger dégagement de chaleur. Mais contrairement à l'acide β-bromé, la séparation n'a pas lieu dans le mélange acide même au bout de 15 jours. Le mélange réactionnel est versé sur de la glace pilée. L'acide se sépare sous la forme d'une huile lourde d'odeur piquante et éthérée.

Le chlorure de l'acide a été préparé comme précédemment par action du chlorure de thionyle (4 molécules) sur l'acide bromé (1 molécule). L'excès de chlorure de thionyle chassé à froid dans le vide, l'uréide a été obtenu comme précédemment par action du chlorure d'acide sur l'urée, après un contact de 48 heures. L'opération se fait facilement et sans altération du chlorure d'acide. L'uréide après deux cristallisations dans le toluène se présente sous la forme d'un feutrage de longues aiguilles fondant à 160-161°.

Analyse. — N, 12,48. 12,50; Br, 35,62. 35,71. —Calculé pour $C^6H^{11}N^2O^2Br$: N, 12,55; Br, 35,85.

IV. — *Uréide de l'acide δ-valérianique normal.*

Nous n'avons pu préparer cet uréide malgré les essais répétés. Le chlorure de l'acide, en effet, se décompose avec une extrême facilité et la réaction avec l'urée ne se produisant pas à la température ordinaire, même après huit jours de contact, il est indispensable de chauffer au B.-M. le mélange réactionnel. A la température de 80°, la réaction commence brutalement avec dégagement de HBr, la masse brunit et il reste finalement un résidu goudronneux incristallisable.

L'acide δ-valérianique a été obtenu par Cloves (7). Voici brièvement résumée la teclmique employée par cet auteur. Il traite la valéro-lactone par HBr en solution saturée.

La valéro-lactone :

$$\underbrace{CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CO}_{O}$$

a été elle-même obtenue par déshalogénation de l'acide δ-iodo valerianique normal par l'éthylate de sodium :

$$I\text{-}CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH + HO = CH^2OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH$$

$$OH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH = HO + \underbrace{CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO}_{O}$$

Enfin l'acide iodo-valérianique ne peut être préparé que par l'action de l'acide iodhydrique fumant sur l'acide phénoxy-valérianique :

$$C^6H^5O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH + IH = C^6H^5OH + CH^2I\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH$$

Toutes ces réactions sont longues et donnent des rendements extrêmement faibles. On obtient finalement l'acide δ-bromé sous forme de prismes fondant à 39-40°.

Le chlorure de cet acide obtenu par action de $SOCl^2$ sur l'acide lui-même soit par l'action de PCl^3 sur la valéro-lactone n'a pu nous donner l'uréide cherché.

V. — *Uréide de l'acide méthyl-éthyl-acétique.*

Cet acide préparé par l'action du chlorure de bromo-méthyl-éthyl-acétyl sur l'urée a été décrit dans la communication précédente.

VI. — *Uréide de l'acide 3-bromo-2-méthyl-butanoïque :*

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CHBr \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2$$

Cet uréide a été préparé par l'action du chlorure de l'acide correspondant sur l'urée.

Préparation de l'acide 3-bromo-2-méthyl-butanoïque. — Cet acide peut être obtenu en saturant par HBr l'acide tiglique ou l'acide angéliqne (8).

Nous nous sommes adressés à l'acide tiglique, l'acide angélique étant actuellement très onéreux à préparer, à cause du prix inabordable de l'essence de camomille, d'où on le retire.

L'acide tiglique a été obtenu par la méthode de Biaise (9) en déshydratant l'acide α-méthyl-β-oxybutyrique :

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH^2OH\text{-}CH\text{-}COOH \\ | \\ CH^3 \end{matrix}$$

L'éther correspondant de cet acide a été préparé en condensant

le bromopropionate-d'éthyle avec l'aldéhyde en présence du zinc :

$$CH^3\text{-}\underset{\underset{Br}{|}}{CH}\text{-}COOC^2H^5 + Zn = CH^3\text{-}\underset{\underset{\underset{Br}{|}}{\underset{Zn}{|}}}{CH}\text{-}COOC^2H^5$$

$$CH^3\text{-}\underset{\underset{\underset{Br}{|}}{\underset{Zn}{|}}}{CH}\text{-}COOC^2H^5 + CH^3\text{-}C\begin{matrix}{/\!\!/}O\\ \backslash H\end{matrix} = \begin{matrix}CH^3\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5\\ |\\ CH^3\text{-}C\begin{matrix}/H\\ \backslash O\text{-}Zn\text{-}Br\end{matrix}\end{matrix}$$

$$2\left[\begin{matrix}CH^3\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5\\ |\\ CH^3\text{-}C\begin{matrix}/H\\ \backslash O\text{-}Zn\text{-}Br\end{matrix}\end{matrix}\right] + 2H^2O = 2\left[\begin{matrix}CH^3\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH^3\end{matrix}\right] + \begin{matrix}Zn\text{-}Br^2\\ Zn(OH)^2\end{matrix}$$

Cet éther a été déshydraté par l'action de PCl^5 qui transforme l'acide alcool en tiglate d'éthyle et en éther β-chloré, On saponifie par KOH alcoolique. On élimine l'alcool, on régénère l'acide du sel alcalin par SO^4H^2. L'acide tiglique cristallise. (Point de fusion 108°,5.) Si l'on traite cet acide par l'acide bromhydrique saturé à 0°, il se dissout instantanément avec un léger dégagement de chaleur. Au bout de quelques jours, apparaissent des cristaux qui augmentent rapidement. On refroidit la masse à 0°. On essore sur laine de verre, on sèche. On fait cristalliser du sulfure de carbone. L'acide bromo-tiglique fond à 66-67°. Il n'est d'ailleurs pas très stable et même à l'obscurité il s'altère en dégageant un peu de HBr.

Le chlorure de l'acide a été obtenu suivant la technique habituelle par action de $SOCl^2$ (5 molécules sur l'acide 1 molécule). Lorsque la réaction est achevée, on chasse l'excès de $SOCl^2$ dans le vide et on traite directement l'urée par le chlorure d'acide sans distillation préalable. L'uréide se forme sans difficulté après un contact de 48 heures, en chauffant doucement au B.-M. à 80°. Il se présente sous la forme de fines aiguilles fondant à 125-126° après deux purifications dans le toluène.

Analyse. — N, 12,50 ; 12,47 ; Br, 36,01 ; 35,97. — Calculé pour $C^6H^{11}N^2O^2Br$: N, 12,55 ; Br, 35,85.

Uréide de l'acide α-éthyl-β-bromo-propionique :

$$CH^2Br\text{-}\underset{\underset{CH^2\text{-}CH^3}{|}}{CH}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2$$

Cet uréide a été préparé par l'action sur l'urée du chlorure de l'acide correspondant.

Préparation de l'acide α-éthyl-β-bromo-propionique. — Cet acide a été obtenu par Blaise et Luttringer (10), par la fixation d'une

molécule d'acide bromhydrique sur l'acide α-éthyl-acrylique :

$$\begin{array}{l} CH^2=C-COOH \\ \quad\;\;\; | \\ \quad\;\;\; CH^2-CH^3 \end{array} + HBr = \begin{array}{l} CH^2Br-CH-COOH \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CH^2-CH^3 \end{array}$$

La synthèse de l'acide α-éthyl-acrylique a été faite par ces auteurs en déshydratant, au sein du benzène sec, l'acide α-éthyl-hydracrylique par l'anhydride phosphorique :

$$\begin{array}{l} CH^2OH-CH-COOH \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad C^2H^5 \end{array} = \begin{array}{l} CH^2=CH-COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C^2H^5 \end{array} + H^2O$$

L'acide α-éthyl-hydracrylique avait été lui-même préparé par Blaise et Luttringer par la condensation du bromo-butyrate d'éthyle avec le méthanal en présence du zinc et décomposition ultérieure par H^2O :

$$\begin{array}{l} CH^2-CH^2-CH-CO^2-C^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad Br \end{array} + Zn = \begin{array}{l} CH^3-CH^2-CH-COO-C^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad Zn \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad Br \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH^3-CH^2-CH-COO-C^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad Zn \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad Br \end{array} + O=C\begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown H \end{array} = \begin{array}{l} CH^3-CH^2-CH-COO-C^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad H-C\begin{array}{l} \diagup O-Zn-Br \\ \diagdown H \end{array} \end{array}$$

$$2\left[\begin{array}{l} CH^5-CH^2-CH-CO-C^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad\; H-C-O-Zn-Br \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad H \end{array}\right] + 2H^2O =$$

$$2\left[\begin{array}{l} CH^3-CH^2-CH-COO-C^2H^5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH^2OH \end{array}\right] + \begin{array}{l} ZnBr^2 \\ Zn(OH)^2 \end{array}$$

L'éther ainsi obtenu est ensuite déshydraté par P^2O^5 ce qui donne l'éthyl-acrylate d'éthyle :

$$\begin{array}{l} CH^3-CH^2-C-COO-C^2H^5 \\ \qquad\qquad\;\; \| \\ \qquad\qquad\;\; CH^2 \end{array}$$

avec des rendements de 72 à 75 0/0.

Cet éther est saponifié par la potasse caustique. L'acide est régénéré de son sel de potasse par SO^4H^2. L'acide α-éthyl-acrylique est un liquide à odeur valérianique, distillant à 83-84° sous 15 mm. Il ne cristallise qu'à la température de 20°. Il est peu soluble dans l'eau.

Traité par HBr en solution saturée à 0°, l'acide se dissout instantanément avec une légère élévation de température. Au bout de quelques jours, la solution se trouble et finalement se sépare en deux couches.

Versée sur de la glace pilée, l'acide bromé cherché tombe au fond du récipient. On décante, lave à l'eau et sèche dans le vide. L'acide ainsi obtenu, bout très régulièrement ainsi que l'avaient noté MM. Biaise et Luttringer à 128-129° sous 15 mm.

Il est curieux de remarquer qu'ici la loi de Markonikow est en défaut. Markonikow a en effet émis la loi suivante : Lorsqu'un acide halogéné se fixe sur un composé non saturé, l'atome d'halogène se porte sur le carbone le moins hydrogéné de la double liaison.

L'addition de HBr devrait donc se produire suivant le schéma suivant :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{H}{CH^2}}{\overset{Br}{C}}\text{-}COOH = CH^3\text{-}CH^2\text{-}\underset{CH^3}{CBr}\text{-}COOH$$

et on devrait finalement aboutir à l'acide α-bromo-méthyl-éthyl-acétique. Or cet acide, décrit par Böcking (11) est tout différent, et ne présente aucun des caractères de l'acide préparé par Biaise et Luttringer et qui est bien l'acide β-bromo-α-méthyl-butyrique.

L'uréide se forme facilement suivant la technique habituelle. Le chlorure d'acide bromé est préparé par action de $SOCl^3$ (4 molécules sur l'acide) et l'excès de chlorure chassé dans le vide, le chlorure est mis immédiatement en contact avec l'urée.

L'uréide se présente sous la forme de fines aiguilles fondant à 108° après deux cristallisations dans le toluène

Analyse. —N, 12,40 ; 12,42 ; Br, 36,02 ; 36,12. — Calculé pour $C^6H^{11}N^2O^2Br$: N, 12,55 ; Br, 35,85.

Uréide de l'acide α-méthyl-γ-bromo-butyrique :

$$\begin{matrix} CH^2Br\text{-}CH^2 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> \underset{H}{C}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2$$

Cet uréide a été obtenu par l'action du chlorure de l'acide α-méthyl-γ-bromo-butyrique sur l'urée. L'acide a été préparé et décrit par Haworth et Perkin (12). Le chlorure de l'acide peut être obtenu par l'action directe de PCl^3 sur l'α-méthyl-butyro-laetone correspondante.

1° *Préparation de l'acide α-méthyl-β-bromo-butyrique.* — La préparation de cet acide est longue et difficile. Elle résulte, en effet, de l'attaque de la méthyl-butyro-lactone par l'acide bromhydrique :

$$\begin{matrix} CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^3 \\ | \qquad\qquad | \\ O\text{———}CO \end{matrix} + HBr = CH^2Br\text{-}CH^3\text{-}\underset{CH^3}{CH}\text{-}COOH$$

La méthyl-butyrolactone s'obtient par la décomposition au moyen

de HBr en solution acétique et en tube scellé de l'acide γ-phénoxy-éthyl-α-méthyl-acétique :

$$C^6H^5\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^5}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH = C^6H^5OH + \begin{array}{l}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH^3 \\ |\qquad\qquad\quad | \\ O\text{———————}CO\end{array}$$

Cet acide γ-phénoxy-éthyl-α-méthyl-acétique résulte lui-même de la condensation de l'éther β-brométhyl-phénylique avec le méthyl-malonate d'éthyle et décomposition ultérieure par la chaleur de l'acide après saponification :

$$C^6H^5O\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br + \begin{array}{c}Na \\ CH^3\end{array}\!\!>\!C\!\begin{array}{l}COOC^2H^5 \\ COOC^2H^5\end{array} = C^6H^5O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\!\begin{array}{l}COOC^2H^5 \\ CH^3 \\ COOC^2H^5\end{array}$$

$$C^6H^5O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\!\begin{array}{l}COOH \\ CH^3 \\ COOH\end{array} = C^6H^5O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOH$$

L'éther β-brométhylphénylique est obtenu par condensation du phénate de soude en milieu alcoolique avec le dibromure d'éthyle :

$$C^6H^5O\text{-}Na + Br\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Br = C^6H^5O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Br + NaBr$$

Aucune des réactions ne donne de bons rendements, ce qui rend la préparation de ce corps particulièrement longue et onéreuse. L'acide a éte préparé par Haworth et Perkin *(loc. cit.)*. Ces auteurs ne l'ont d'ailleurs pas obtenu à l'état de pureté. Ils le décrivent comme une huile brune, cristaliisable, se décomposant par la distillation même dans le vide.

Par contre, on obtient, avec d'assez bons rendements, le chlorure de cet acide, par action directe du trichlorure on du pentachlorure de phosphore sur la méthyl-butyro-lactone. Le chlorure d'acide distille sans décomposition à 128° sous 18 mm.

2° *Préparation de l'uréide de l'acide méthyl-bromo-butyrique.* — L'uréide se prépare difficilement par l'action du chlorure d'acide précédent sur l'urée. Il est nécessaire de chauffer pour que se produise la réaction et une partie du chlorure d'acide est décomposée avec dégagement de HBr, on obtient finalement avec des rendements de 30 0/0 l'uréide que l'on fait recristalliser dans le toluène. Point de fusion : 147,5.

Analyse. — N, 12,32 ; 12,28 ; Br, 36,1, 36,18. — Calculé pour $C^6H^{11}N^2O^2Br$: N, 12,55; Br, 35,85.

SOLUBILITÉ ET COEFFICIENT DE PARTAGE DES URÉIDES DES ACIDES BROMO-VALÉRIANIQUE NORMAL.

Solubilité dans l'eau.

Uréide de l'acide α-bromo-valérianique normal...	0.83 0/0
— — β- — — ...	0.78 —
— — γ- — — ...	0.97 —

Solubilité dans l'huile.

Uréide de l'acide α-bromo-valérianique normal...		0.26	0/0
— — β- —	— ...	0.19	—
— — γ- —	— ...	0.22	—

Coefficients de partage.

Rapports entre la quantité dissoute dans l'huile et la quantité restée dans l'eau :

Acide α-bromo-valérianique normal.... $\frac{0,83 - 0.57}{0,57} = 0,44$

— β- — — .... $\frac{0,78 - 0,59}{0,59} = 0,35$

— γ- — — .... $\frac{0,97 - 0,75}{0,75} = 0,29$

SOLUBILITÉ ET COEFFICIENTS DE PARTAGE DES URÉIDES DES ACIDES MÉTHYL-ÉTHYL-ACÉTIQUES.

Solubilité dans l'eau.

Uréide de l'acide α-bromo-méthyl-acétique :

CH^2-CH^2 \ / CH^3 > C(Br)-COOH 5.3 0/0

Uréide de l'acide 3-bromo-2-méthyl-butanoïque :

CH^3CH-Br \ / CH^3 > CH-COOH 3.2 0/0

Uréide de l'acide α-éthyl-β-bromo-propionique :

CH^3-CH^2 \ / CH^2Br > CH-COOH 4.01 0/0

Uréide de l'acide α-méthyl-γ-bromo-butanoïque :

CH^2Br-CH^2 \ / CH^3 > CH-COOH 1.05 0/0

Solubilité dans l'huile.

Uréide de l'acide	α-bromo-méthyl-éthyl-acétique....	3,53	0/0
— —	3-bromo-2-méthyl-butanoïque	1,01	—
— —	α-éthyl-β-bromo-propionique......	1,84	—
— —	α-méthyl-γ-bromo-butanoïque.....	0,92	—

Coefficient de partage.

Rapport entre la quantite dissoute dans l'huile et la quantité restée dans l'eau :

Uréide de l'acide α-bromo-méthyl-éthyl-acétique. $\frac{5,3-1,77}{1,77}=1,99$

— — 3-bromo-2-méthyl-butanoïque. $\frac{3,2-1,19}{1,19}=1,7$

— — α-éthyl-β-bromo-propionique.. $\frac{4,01-2,17}{2,17}=0,84$

— — α-méthyl-γ-bromo-butyrique... $\frac{1,95-1,03}{1,03}=0,90$

Comme on peut s'en rendre compte à l'examen des résultats ci-dessus, l'influence de la ramification de la chaîne carbonée est encore ici prépondérante. Dans la série des acides bromo-valérianiques normaux, la forme linéaire de la chaîne, rendant l'uréide peu soluble dans l'eau, rend le coefficient de partage très faible. Au contraire, dans la série des acides bromo-méthyl-éthyl-acétique, grâce à la ramification de la chaîne, la solubilité de l'uréide est augmentée et le coefficient de partage élevé. La position en α cependant apparaît comme la plus favorable, l'éloignement de l'halogène du carboxyle, ici comme dans la série de l'acide iso-valérianique, précédemment étudiée, rend l'uréide moins soluble dans l'eau et dans l'huile. Cette différence essentielle entre ces deux séries se retrouve dans l'étude des propriétés physiologiques.

Essais physiologiques.

I. *Uréide des acides bromo-valérianiques normaux.*

1° *Essais sur les poissons.* — Nous avons employé la technique utilisée dans les expériences précédemment rapportées et décrites dans un article antérieur.

Ces uréides sont à peu près sans action. Il est impossible de fixer un temps précis. Les animaux en expérience au bout d'un temps très variable, de cinq minutes à une demi-heure, finissent par présenter un syndrôme d'intoxication caractérisé par de l'agitation dans le cristallisoir, quelque fois des sauts désordonnés et finissent par se renverser. Mais aucune uréide de cette série ne produit les phénomènes hypnotiques si nettement caractérisés obtenus dans les expériences précédentes.

2° *Essais sur les chiens.* — Ici encore les uréides sont sans action. Les chiens en expérience tolèrent jusqu'à 0,50 par kilogramme d'animal sans présenter de narcose vraie ni même de titubation.

Une expérience précédemment décrite de dosage du brome dans les viscères après l'absorption de l'uréide de l'acide α-bromo-valérianique normal, nous ayant montré le parallélisme entre le coefficient de partage et la fixation de l'halogène dans les viscéres,

nous avons jugé inutile de sacrifier des animaux dans des essais aussi franchement négatifs.

II. — *Uréides des acides bromo-méthyl-éthyl-acétiques.*

Tous ces uréides se sont montrés actifs. L'activité s'est montré d'un parallélisme remarquable avec le coefficient de partage.

Essais sur les poissons.

	1er temps			2e temps		
	m	m	m	m	m	m
$\begin{matrix} CH^3-CH^2 \\ CH^2Br \end{matrix} > C-CO-NH-CO-NH^2$...	0 50	0 48	1 02	1 04	1 08	1 10
$\begin{matrix} CH^3-CHBr \\ CH^3 \end{matrix} > CH-CO-NH-CO-NH^2$.	1 04	1 10	1 18	1 40	1 50	1 30
$\begin{matrix} CH^3-CH^2 \\ CH^2Br \end{matrix} > CH-CO-NH-CO-NH^2$.	1	0 50	0 55	1 20	1 22	1 25
$\begin{matrix} CH^2Br-CH^2 \\ CH^3 \end{matrix} > CH-CO-NH-CO-NH^2$.	1 18	1 15	1 26	2 02	1 55	4 55

Essais sur le chien.

Uréide de l'acide α-bromométhyl-éthyl-acétique. — Les résultats ont été publiés dans l'article précédent.

Uréide de l'acide 3-bromo-2-méthyl-butanoïque. — Un chien de 12 kilos reçoit 3gr,60 de cet uréide par la sonde œsophagienne. La titubation apparaît au bout de 25 minutes et va rapidement en augmentant. Au bout de 30 minutes, le chien se couche et dort.

Nous avons pratiqué comme précédemment le dosage de l'halogène dans le sang et les viscères :

Sang total..................	680 grammes
Foie........................	252 —
Cerveau.....................	64 —
Cervelet....................	8gr,50

Dosage du brome dans le sang :

Après	30 minutes......	19 mgr. par litre
—	60 —	52 — —
—	90 —	85 — —
—	120 —	89 — —

Dosage du brome dans les viscères :

Cerveau.............	31 mgr.	pour 100 gr.
Substance grise	37 —	—
Cervelet	38 —	—

Uréide de l'acide α-éthyl-β-bromo-propionique. — L'expérience a porté sur un chien de 8 k. 500. Les réactions physiologiques ont été à peu près les mêmes que précédemment. Titubation et début de la torpeur après 30 à 35 minutes. Sommeil net après 40 minutes :

Sang total	490	grammes
Foie........................	193	—
Cerveau	57	—
Cervelet	6	—

Dosage du brome dans le sang :

Après	30	minutes......	22	mgr.	par litre
—	60	—	56	—	—
—	90	—	92	—	—
—	120	—	92	—	—

Dosage du brome dans les viscères :

Cerveau............	22 mgr.	pour 100 gr.
Substance grise	25 —	—
Cervelet...........	25 —	—

Uréide de l'acide α-méthyl-γ-bromo-butanoïque. — Essai sur un chien de 9 k. 500. On administre 2gr,85 par la sonde. Ici l'effet hypnotique est moins net. L'animal ne présente pas la titubation précédemment signalée dans les expériences portant sur des uréides actives. L'animal s'assoupit au bout d'une heure, et ne dort que d'un sommeil léger (1).

(1) A notre grand regret nous n'avons pu refaire cette expérience, notre provision d'uréide étant très faible à cause des rendements médiocres signalés précédemment. Il eût été intéressant de savoir si cette diminution d'activité était constante ou au contraire due à un cas individuel, toujours possible dans des réactions biologiques de cet ordre. Cependant, l'expérience sur les poissons montre aussi une intensité physiologique amoindrie.

Sang total.................	520	grammes
Foie	225	—
Cerveau....................	54	—
Cervelet	7	

Dosage du brome dans le sang :

Après	30	minutes......	19	mgr.	par litre
—	60	—	50	—	—
—	90	—	78	—	—
—	120	—	82	—	—

Dosage du brome dans les viscères :

Cerveau	29 mgr.	pour 100 gr.
Substance grise	34 —	—
Cervelet	34 —	—

Conclusions.

Les expériences qui précèdent confirment nettement les résultats trouvés antérieurement :

1° Dans la série des uréides bromés des acides valérianiques la position en α de l'halogène près du carboxyle n'est pas indispensable, d'autres uréides où le brome est en β et γ étant actives ;

2° La ramification de la chaîne est d'influence capitale augmentant la solubilité dans l'eau et le coefficient de partage;

3° Dans les corps de cette série, il y a un parallélisme rigoureux entre le coefficient de partage et l'activité hypnotique. Il est probable que cette loi s'applique aux homologues supérieurs, aux acides caproïques bromés auxquels appartient l'uréide de l'acide α-diéthyl-acétique (ou adaline) qui est active.

Il y aurait peut-être là des corps intéressants au point de vue narcotique.

BIBLIOGRAPHIE

1. Staudinger, dans Ilenle, *Anleitung das organische präparative Praktikum*, 1909, p. 137.
   Florence Gabriel, Sur les acides non saturés, *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 444.
2. Fittig-Spenzer, *Ann. d. Chem. Pharm.*, t. **283**, p. 73.
   Fittig.Mackenzie, *Ann. d. Chem. Pharm.*, t. **283**, p. 91.
3. Messerschmidt et Fittig, *Ann. d. Chem. Pharm.*, t. **208**, p. 94.
4. Conrad et Limpach, *Ann. d. Chem. Pharm.*, t. **187**, p. 34.
5. Messerschmidt, *Ann. d. Chem. Pharm.*, t. **208**, p. 92.
6. Markonikow, *Ann. d. Chem. Pharm.*, t. **153**, p. 256.
   Butlerow, *Ann. d. Chem. Pharm.*, t. **145**, p. 274.
7. Cloves, *Ann. d. Chem. Pharm*, t. **319**. p. 367.
8. Fittig et Pagenstecher, *Ann. d. Chem. Pharm.*, t. **195**, p. 109-111.
   Wislicenus, *Ann. d. Chem. Pharm.*, t. **313**, p. 232.
9. Blaise, *Bull. Soc. chim.*, (3), t. **29**. p. 328.
10. Blaise et Lutthinger, *Bull. Soc. chim.* (3), t. **33**, p. 776.
11. Bocking, *Ann. d. Chem. Pharm.*, t. **204**, p. 23.
12. Haworth et Perkin, *Chem. Soc.*, t. **69**, p. 174.

(Travail du Laboratoire de Chimie biologique
de la Faculté de Médecine de Lyon.)

SUR

LES MATIÈRES COLORANTES DES FLEURS

Conférence faite devant la Société Chimique de France le 1er juin 1928.

Par P. KARRER,
Professeur à l'Université de Zurich.

Les principes colorants auxquels sont dues les couleurs des fleurs, des feuilles, des fruits et de certaines racines, peuvent être divisés au point de vue biologique en deux groupes, comprenant d'une part ceux qui sont localisés essentiellement — mais non exclusivement — dans les chromatophores de la cellule et d'autre part ceux qui se trouvent à l'état dissous dans le suc cellulaire. Font partie de la première de ces deux classes de colorants, la carotine, matière colorante des carottes, $C^{40}H^{56}$, la lycopine, colorant des tomates, $C^{40}H^{56}$, la xanthophylle, $C^{40}H^{56}O^2$, qui est très répandue, la bixine, $C^{25}H^{30}O^4$, colorant de bixa orellana, la fucoxanthine, $C^{40}H^{54}O^6$, qu'on peut retirer des algues brunes, et aussi le colorant du safran ou crocine. On nomme ces colorants généralement lipochromes.

Le deuxième groupe des colorants dont il s'agit comprend les flavones et les flavonols, qui sont fort connus depuis longtemps et qui produisent exclusivement des nuances jaunes, puis les anthocyanes, dont la constitution n'a été étudiée que plus récemment.

J'aimerais vous exposer aujourd'hui quelques résultats de recherches concernant les anthocyanes et le colorant du safran, que j'ai eu l'occasion d'entreprendre avec plusieurs collaborateurs au cours de ces dernières années (1).

On sait, grâce aux recherches fondamentales de M. R. Willstätter (2) et de son école, que les anthocyanes appartiennent au groupe des sels de pyrylium et qu'ils dérivent des trois prototypes

(1) *Helv. chim. Acta*, 1927, t. 10, p. 5, 67, 397, 729, 758 ; 1928, t. 11, p. 513.
(2) *Ann. d. Chem.*, 1915, t. 408, p. 40 ; 1917, t. 412, p. 113.

de la pélargonidine, de la cyanidine et de la delphinidine :

Pélargonidine.

Cyanidine.

Delphinidine.

C'est en quantité prépondérante sous la forme de glucosides qu'ils se trouvent dans la plante.

De la pélargonidine dérivent la pélargonine, un colorant du géranium écarlate, la callistéphine, un colorant d'un aster d'été, la salvianine, qui se trouve dans certaines espèces de sauge à fleurs ronges, la monardine, le colorant de monarda didyma, et la punicine, celui des fleurs de grenadier (punica granatum).

Comme dérivés de la cyanidine, on peut citer la cyanine, colorant des roses et des bleuets, la kéracyanine, colorant des cerises, la prunicyanine, celui des prunes, l'idéine, matière colorante des airelles rouges, la mécocyanine, tirée du pavot rouge, la chrysanthémine, existant dans les chrysanthèmes écarlates, et le colorant des baies de sureau (sambucus nigra).

Enfin, c'est de la delphinidine que dérivent la delphinine, le colorant du pied d'alouette, la violamine, celui des pensées, la gentianine, tirée de gentiana vulgaris, et la vicine, provenant de la vesce.

M. Willstätter a établi la constitution de ces trois anthocyanidines principalement par la fusion alcaline, qai dédoable les trois colorants en phloroglucine et en un acide aromatique hydrexylé (acide *p*-oxybenzoïque, acide protocatéchique et acide galliqne) :

→

HO OH OH + HOOC—⬡—OH

Or, on rencontre dans la nature un grand nombre d'anthocyanes qui représentent des éthers méthyliques des trois composés fondamentaux cités. Leur constitution, notamment la position des groupes méthoxyle, ne peut pas être déterminée par la fusion alcaline, parce qu'il se produit dans ces conditions déjà une déméthylation partielle des produits de dédoublement formés.

J'ai trouvé dans l'hydrolyse de composés de ce genre par une solution bouillante de baryte une méthode qui permet d'isoler les produits de dédoublement méthoxylés à l'état pur et cristallisé et qui nous renseigne ainsi sur la constitution de ces colorants.

Ainsi la paeonidine, l'aglucone du colorant de la pivoine, a fourni l'*acide vanillique*, tandis que les colorants des raisins (œnine) des baies d'ampélopsis (ampélopsine), de la mauve bleue (malvine) et de la fleur de cyclamen (cyclamine) ont donné l'*acide syringique*. C'est donc l'éther méthylé en 3′ de la cyanidine, ou paeonidine, qui est à la base de la paeonine, tandis que l'œnine, l'ampélopsine, la malvine et la cyclamine dérivent de l'éther diméthylé en 3′,5′ de la delphinidine, nommé syringidine :

Cl, O, HO, C, C-OH, CH, HO, OCH^3, OH → HOOC—⬡—OH, OCH^3

Paeonidine. Ac. vanillique.

Cl, O, HO, C, C-OH, CH, HO, OCH^3, OH, OCH^3 → HOOC—⬡—OH, OCH^3, OCH^3

Syringidine. Acide syringique.

L'étude du colorant des myrtilles et de celui de la rose trémière (althaea rosea) nous ménageait une surprise. Ces deux anthocyanes donnent, après plusieurs recristallisations de leurs chlorures ou de leurs picrates, des valeurs pour leur teneur en méthoxyle qui s'accordant avec un glucoside d'un éther *mono*méthylique de la

delphinidine. Ils avaient par conséquent été considérés jusque-là, sous la dénomination de myrtilline et d'althéine, comme éthers monométhyliques. Mais leur hydrolyse par la baryte donna naissance à l'acide syringique, ce qui prouve que ces deux colorants représentent des mélanges ou des composés moléculaires de glucosides de la syringidine et de la delphinidine, peut-être accompagnés encore d'un éther monométhylique de la delphinidine. Et en effet, nous réussîmes finalement par cristallisation fractionnée, répétée jusqu'à 37 fois, du picrate du colorant des myrtilles à obtenir des fractions renfermant de 0 à 7,7 0/0 de OCH^3 (dosé dans le chlorure du colorant), alors que la théorie exige pour l'éther monométhylique d'un monoglucoside de la delphinidine 6,3 0/0 OCH^3.

De même la matière colorante de la rose trémière se laissa, par cristallisations répétées, décomposer en plusieurs fractions, dont une possède plus de 8 0/0 de méthoxyle ; elle devrait donc être un assez pur glucoside de la syringidine.

Dès lors, on a reconnu que les mélanges de plusieurs colorants jouent, de façon tout à fait générale, dans le domaine des matières colorantes des fleurs et des baies un rôle bien plus important qu'on ne le croyait précédemment. Le colorant des raisins et des baies d'ampélopsis renferme lui aussi, en dehors de glucosides de la syringidine, de faibles proportions de dérivés de la delphinidine plus pauvres en méthoxyle. La présence simultanée souvent observée d'anthocyanines méthylées et non méthylées dans la même plante rappelle des phénomènes analogues dans le domaine des alcaloïdes, où on est depuis longtemps habitué à rencontrer côte à côte le dérivé méthylé et son nor-composé.

Aux deux éthers méthyliques paeonidine et syringidine vient se joindre, comme troisième anthocyanidine méthylée existant dans la nature, l'hirsutidine, que nous avons trouvée dans primula hirsuta ; de ses trois méthoxyles, un se trouve dans le noyau de la phloroglucine, puisqu'on obtient par l'hydrolyse barytique également de l'acide syringique :

ou

Hirsutidine.

Les fleurs de primula hirsuta que nous avons employées pour cette recherche ont été cueillies dans le massif du Saint-Gothard. De deux kilos de fleurs fraîches, qui représentaient au bas mot 30.000 fleurs, nous réussîmes à extraire un demi-gramme d'hirsu-

tine ; cet exemple peut vous donner une idée de la difficulté qu'il y a souvent à se procurer la quantité de fleurs nécessaire pour une recherche et des obstacles que ce fait oppose fréquemment aux travaux dans ce domaine.

En considérant la constitution des anthocyanidines naturelles, on remarque immédiatement que dans tous ces colorants le groupe hydroxyle en position 4' du noyau phénylique est libre ; les suppositions contraires qui avaient été faites précédemment n'ont pu être maintenues. Or, M. I. M. Heilbron (1) a démontré il y a déjà 5 ans que ceux des composés de bensopyrylium qui renferment en position 4' du radical phénylique un groupe hydroxyle libre sont seuls capables de fournir des sels alcalins bleus (ou bleu violacé), et il en a conclu, en se basant encore sur d'autres observations, que ces cyanidines libres bleues et leurs composés alcalins dérivent d'une molécule à structure quinoïde :

Ci | HO O C—OH C-OH CH HO → HO O C= =O C-OH CH HO

Cette manière de voir reçoit un puissant appui par la démonstration que les anthocyanidines existant dans la nature possèdent toutes en position 4' un groupe hydroxyle non bloqué et qu'elles virent avec les alcalis au bleu. On peut sans doute faire, sans trop risquer de se tromper, encore un pas de plus et dire que la présence dans les colorants anthocyaniques d'un hydroxyle non bloqué en 4' est une condition indispensable pour que la plante ait la possibilité d'utiliser ces colorants en nuances plutôt rouges (sels d'oxonium) ou en teintes plutôt violettes ou bleues (sels alcalins quinoïdes) et que c'est là la raison pour laquelle on ne trouve pas d'éthers méthylés en 4' dans les composés naturels.

Si la couleur des fleurs bleues est due à des sels alcalins ou alcalino-terreux, celle des fleurs rouges par contre à des sels d'oxonium des anthocyanes, il faut s'attendre à trouver dans les fleurs bleues plus de cendres que dans les fleurs rouges. Les analyses, faites à cet effet, d'une série de fleurs de ce genre ont confirmé cette prévision (2) :

(1) *Chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1203 ; 1927, p. 15. — Voir aussi GATEWOOD et ROBINSON, *Chem. Soc.*, 1926, p. 1959.

(2) Des analyses de cendres des fleurs ont déjà été effectuées par A. NYGARD, *Notisbl.*, 1909, p. 125. — E. PERROT et A. GORIS, *Bull. Sci. Pharm.*, 1907, t. **14**, p. 392.

	Cendres totales 0/0	SiO^2 (1) 0/0	K (1) 0/0	Na (1) 0/0	Ca (1) 0/0	Mg (1) 0/0	Fe (1) 0/0	Al (1) 0/0	PO^4 (1) 0/0
Fleurs rouges :									
Grenadier......	4,29	11,9	18,8	1,1	7,9	1,37	2,78	5,38	6,0
Pivoine........	4,66	2,4	30,5	2,6	7,3	traces	3,7	1,2	4,2
Œillet.........	6,34	2,77	38,4	0,8	4,0	?	4,4	1,4	12,8
Fleurs bleues :									
Pavot violet...	10,0	5,8	29,7	4,2	2,8		5,0	1,8	1,8
Grande mauve.	13,8	14,3	42,0	3,9	3,6	3,5	6,2	3,0	6,3
Bleuet.........	11,1	7,3	17,4	4,8	8,2	traces	1,2	2,7	7,3
Rose trémière..	9,1	11,1	25,4	4,4	9,3	traces	0,7	6,6	6,2

C'est un fait digne d'attention que plusieurs des anthocyanes qui se trouvent dans la nature renferment, en plus du composant coloré proprement dit et du radical de sucre, comme troisième constituant encore un acide fixé à leur molécule. Ainsi la salvianine est composée de pélargonidine, de 2 mol. de glucose et d'acide malonique ; le diglucoside delphinine renferme 2 mol. d'acide *p*-oxybenzoïque, et on trouve dans la monardéine (tirée de monarda didyma) et dans le colorant de la gentiane de l'acide *p*-oxycinnamique. Il paraît donc que les produits résultant de la copulation d'acides aromatiques hydroxylés avec les anthocyanes sont assez fréquents ; ce phénomène établit une relation entre les anthocyanes et les depsides et manières tannantes, auxquels ils se trouvent fort souvent associés dans les plantes.

Ainsi, nous avons trouvé dans une variété de pavot à fleurs violettes 2 0/0 de son poids sec d'acide caféique ; on peut extraire des fleurs des roses rouges et des dahlias saumon avec un rendement d'environ 2 0/0 des matières tannantes à poids moléculaire élevé, que le chlorure ferrique colore en vert, et les pivoines rouges renferment en une proportion n'atteignant pas moins de 11 0/0 du poids des fleurs sèches, un corps semblable au tanin, ce qui est certainement un fait fort surprenant. La nuance des anthocyanes peut subir par les matières tannantes une modification assez notable, ainsi que M. Willstätter l'a déjà fait expressément remarquer (2).

Un produit de copulation d'un anthocyane avec un acide aromatique hydroxylé, la monardéine tirée de monarda didyma, a pu être soumis à une étude plus approfondie de sa constitution. Nous avons méthylé ce colorant, en solution maintenue aussi neutre que possible, par le sulfate diméthylique, jusqu'à ce qu'il fut devenu insoluble dans les alcalis et ne renfermât par conséquent plus

(1) Pour cent des cendres totales.
(2) *Ann. d. Chem.*, 1917, t. **412**, p. 212.

d'hydroxyle phénolique libre. Ensuite, on l'a saponifié par une lessive caustique à froid, et on a obtenu ainsi l'acide *p*-méthoxycinnamique et un éther diméthylique de la pélargonine, qui est soluble dans les alcalis et possède donc un hydroxyle phénolique libre. Il n'y a que les formules 1 et 2 qui puissent entrer en ligne de compte pour cet éther, et par conséquent pour la monardéine les formules 3 et 4 (1).

(I) — HO, CH^3O, Cl, $-OCH^3$, $C-OC^{12}H^{21}O^{10}$, CH

(II) — OCH^3, HO, Cl, $-OCH^3$, $C-OC^{12}H^{21}O^{10}$, CH

(III) — $HO-C^6H^4-CH=CHCOO$, HO, Cl, $-OH$, $C-OC^{12}H^{21}O^{10}$, CH

(IV) — HO, $HO-C^6H^4-CH=CHCOO$, Cl, $-OH$, $C-OC^{12}H^{21}O^{10}$, CH

Les esters de ce genre, à base d'une matière colorante et d'un acide aromatique hydroxylé, se rapprochent, quant à leur constitution, des depsides : on peut même très facilement se représenter qu'ils prennent naissance dans la plante aux dépens de ces derniers. Car on n'a qu'à condenser une depside-aldéhyde de la formule D avec l'α-oxy-*p*-oxy-acétophénone pour qu'il se forme une anthocyanidine, qui ne peut être qu'identique ou isomère à celle dont dérive la monardéine :

(D) — $HO-C^6H^4-CH=CH-CO-O$, OH, CHO, HO + $OC-C^6H^4-OH$, H^2COH

(1) La monardéine tirée de *monarda didyma* est accompagnée d'un composé méthoxyle dont elle n'a pu être séparée jusqu'à présent.

$\xrightarrow{HCl}$ HO-C^6H^4-CH=CH-CO-O ... (Cl, O, C—, -OH, C-OH, CH, HO)

Comme vous le savez, M. K. Freudenberg a réussi il y a quelques aunées à préparer par réduction du colorant des roses, de la cyanidine, une matière tannante de la série de la catéchine, soit la *d.l*-épicatéchine (1) et à ainsi prouver les étroites relations qui existent entre les anthocyanes et ce groupe de matières tannantes :

Cyanidine. → *d-l*-Epicatéchine.

J'aborderai maintenant la question de la position des radicaux de sucre dans les anthocyanes ; tous ces colorants de fleurs se trouvent dans la plante sous forme de glucosides. Nous avons réussi à trouver une méthode qui nous a permis de déterminer dans plusieurs cas la place de la molécule anthocyanique à laquelle le radical de sucre est llxé. Nous avons d'abord préparé synthétiquement, en prenant pour modèle les synthèses d'anthocyanes de M. Robinson, les trois anthocyanes suivants, dont chacun renferme l'unique groupe hydroxyle libre en une position différente :

Chlorure de triméthoxy-3 5.4'-oxy-7-phényl-2-benzopyrylium (2)

Chlorure d'oxy-3-triméthoxy-5.7.4'-phényl-2-benzopyrylium.

(1) *Ann. d. Chem.*, 1925, t. **444**, p. 135.

(2) Ce composé avait déjà été synthétisé par MM. Pratt et Robinson. *Chem. Soc.*, 1924, t. **125**, p. 188.

D'autres travaux de R. Robinson et de ses collaborateurs sur les

Chlorure d'oxy-5-triméthoxy-3.7.4'-phényl-2-benzopyrylium.

Pour préparer le premier et le troisième de ces composés, il nous fallait les deux éthers monométhyliques isomères de l'aldéhyde phloroglucique :

(I) (II)

On ne connaissait toutefois que l'une de ces aldéhydes, que Herzig avait obtenue à partir de l'éther monométhylique de la phloroglucine au moyen d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique et dont la constitution était incertaine. Nous avons trouvé (1) l'aldéhyde isomère dans les eaux-mères de la première, et nous avons aussi pu la préparer aux dépens de l'aldéhyde phloroglucique et du diazométhane. L'ancien éther monométhylique de l'aldéhyde phloroglucique de Herzig représente le composé II, car on a pu le transformer, par l'intermédiaire d'un ester monotoluènesulfonique, en éther 2.6-diméthylique de l'aldéhyde phloroglucique (III), qui est absolument différent de l'éther 2.4-diméthylique (IV), déjà connu :

(II)

Des trois colorants qui viennent d'être cités, le deuxième (le chlorure d'oxy-3-triméthoxy-5.7.4'-phényl-2-benzopyrylium) se comporte de façon essentiellement différente des deux autres ; la soude caustique précipite de la solution de son chlorure la base rouge vineux du colorant, tandis que les deux autres anthocyanidines,

synthèses des anthocyanes se trouvent dans : *Journ. of chem. Soc.*, 1922, t. **121**, p. 1580 ; 1923, t. **123**, p. 745 ; 1924, t. **125**, p. 188, 199, 2240 ; 1925, t. **127**, p. 166, 1128, 1182, 1190 ; 1926, p. 1713, 1951, 1959, 1968 ; 1927, p. 242.

(1) *Helv. chim. Acta*, 1927, t. **10**, p. 374.

$CH^3C^6H^4SO^2\text{-}O\text{-}C_6H_2(OH)(OCH^3)\text{-}CHO \rightarrow CH^3C^6H^4SO^2\text{-}O\text{-}C_6H_2(OCH^3)(OCH^3)\text{-}CHO$

$CH^3O\text{-}C_6H_2(OH)(OCH^3)\text{-}CHO$ (IV)

$HO\text{-}C_6H_2(OCH^3)(OCH^3)\text{-}CHO$ (III)

qui possèdent des hydroxyles vraiment phénoliques libres, se dissolvent aisément dans nn excès de sonde caustique. Un groupe hydroxyle libre en position 3 n'est par contre pas assez acide pour rendre l'anthocyanidine soluble dans les alcalis.

Ce résultat acquis, nous avons méthylé les 4 anthocyanes naturels suivants : la monardine (très probablement identique à la pélargonine), la cyanine, la paeonine et la malvine, qui possèdent tous le caractère de disaccharides, et avons ainsi bloqué les hydroxyles libres qu'ils contiennent. L'agent méthylant le plus propre à cette réaction est le sulfate de méthyle en présence d'alcali. Ensuite, on a éliminé des colorants méthylés les radicaux de sucre par hydrolyse aoide. Si les anthocyanidines méthylées ainsi formées renferment un hydroxyle libre en position 3, elles seront précipitées de leur solution aqueuse par l'addition de soude caustique en excès sous forme de base ; si le composant sucré occupe par contre dans le colorant initial l'une des positions 5 et 7, les produits méthylés exempts de sucre devront se dissoudre complètement dans les alcalis.

L'expérience a démontré que les anthocyanidines dépouillées du radical sucré qui proviennent de la monardine, de la paeonine, de la cyanine et de la malvine méthylées sont toutes précipitées par l'addition de soude caustique à la solution concentrée du chlorure du oolorant sous forme de bases colorées ou carbinoliques. Un hydroxyle phénolique libre leur fait donc défaut. Le seul groupe hydroxylique qui puisse s'y trouver à l'état non méthylé est celui en position 3 ; c'est par conséquent à lui que sont fixés les radicaux sucrés de la monardine, de la paeonine, de la cyanine et de la malvine :

Cl, HO, O, C, -OH, C-$OC^{12}H^{21}O^{10}$, CH, HO

Monardine.

Cl, HO, O, OH, C, -OH, C-$OC^{12}H^{21}O^{10}$, CH, HO

Cyanine.

Cl
HO O OCH³
C — OH
C–OC¹²H²¹O¹⁰
CH
HO

Paeonine.

Cl
HO O OCH³
C — OH
OCH³
C–OC¹²H²¹O¹⁰
CH
HO

Malvine.

Il peut paraître au premier abord surprenant que parmi les nombreux groupes hydroxyliques libres existant dans la molécule des anthocyanidines, celui qui occupe la position 3 soit de préférence mis à contribution pour la formation des glucosides. Mais les 3-glucosides sont, d'après les recherches de Herzig, de Perkin et d'autres, également les plus fréquents dans la série des flavonols. Il est probable que la glucosidification de l'hydroxyle 3 préserve le colorant anthocyanique dans une certaine mesure de l'altération au sein du suc cellulaire alcalin, car les 3-glucosides des anthocyanidines conservent en milieu alcalin leur couleur bleue bien plus longtemps que les aglucones correspondantes, ainsi qu'il ressort des essais qualitatifs suivants :

	Couleur de la solution après		
	0 heure	8 heures	24 heures
7 mgr. de paeonine, dissous dans 3 cc. de CH^3OH, additionnés de $1^{cc},5$ de KOH 0,01-*n*.	Bleu	Bleu	Bleu
4 mgr. de paeonidine, dissous dans 3 cc. de CH^3OH, additionnés de $1^{cc},5$ de KOH 0,01-*n*.	Bleu-violacé rougeâtre	Décoloré	Décoloré
7 mgr. de malvine, dissous dans 3 cc. de CH^3OH, additionnés de $3^{cc},5$ de KOH 0,01-*n*.	Bleu	Bleu	Bleu
4 mgr. de malvidine, dissous dans 3 cc. de CH^3OH, additionnés de $3^{cc},5$ de KOH 0,01-*n*.	Bleu-violacé	Vert-bleu	Décoloré

La position citée des radicaux sucrés dans les anthocyanes est en outre confirmée par les résultats de la dégradation oxydante des colorants par l'action de l'eau oxygénée, à laquelle nous allons passer.

Tous les anthocyanes et les anthocyanidines sont aisément attaqués et décolorés par l'eau oxygénée, même très diluée. Si l'on prend pour point de départ les aglucones, les anthocyanidines, la scission est très avancée. Elle fournit déjà en peu de temps et à la température ordinaire les acides aromatiques hydroxylés; ainsi, la paeonidine donne p. ex. naissance à l'acide vanillique, la pélargonidine à l'acide *p*-oxybenzoïque, la syringidine à l'acide syringique, et cela avec un si bon rendement que ce procédé de désagrégation est souvent préférable à l'hydrolyse barytique :

La méthode n'est en défaut que lorsque le noyau phénylique du colorant renferme des groupes hydroxyliques *vicinaux*, parce que les dérivés de la pyrocatéchine et du pyrogallol subissent naturellement par H^2O^2 une oxydation et destruction avancée.

Si l'on soumet, non les anthocyanidines, mais les anthocyanes glucosidiques à la scission par le peroxyde d'hydrogène, on n'obtient que de très faibles proportions d'acides aromatiques hydroxylés; cette différence n'est compréhensible que si les anthocyanes et les anthocyanidines présentent dans la partie de la molécule sur laquelle porte en premier lieu l'oxydation, c.-à-d. dans le noyau pyrylique, une structure différente. Tel est en effet le cas, si le radical sucré est fixé au noyau pyrylique, donc à l'hydroxyle 3, et stabilise ainsi ce groupement atomique. On arrive par cette voie à la même conclusion, relativement à la position des groupes sucrés dans les anthocyanes étudiés, que par les méthylations dont il a été question précédemment. Il est conforme à ces conclusions que des deux anthocyanidines *a)* et *b)* préparées synthétiquement le composé *b)* avec hydroxyle libre en position 3 est beaucoup plus facilement scindé par H^2O^2 en acide benzoïque que le colorant *a*.

C'est l'oxydation de la malvine qui a permis jusqu'à présent l'étude la plus approfondie de ces phénomènes d'oxydation. Il est possible dans ce cas d'isoler avec un excellent rendement (environ 70 0/0) un produit intermédiaire de l'oxydation, la *malvone*, qui

(*a*) (*b*)

cristallise superbement en petites aiguilles d'un blanc éclatant, qui possède le caractère d'une cétone (elle fournit p. ex. une hydrazone en perdant en même temps une molécule de glucose) et dont la propriété la plus remarquable consiste en l'extrême facilité avec laquelle elle est dédoublée, tant par les acides étendus que par les alcalis, en donnant naissance à l'acide syringique. Cette décomposition se produit si facilement qu'il est bien possible que la malvone ait le caractère d'une β-dicétone et réponde à la formule M. Elle peut s'être formée aux dépens du chlorure de malvine par la voie suivante :

Oxydation hydrolyse

M. (Malvone).

Comme la malvone renferme, d'après le résultat de son analyse, 1 molécule d'eau de plus que ne l'exige la simple formule d'une dicétone et que cette eau ne disparaît pas au séchage et se retrouve aussi dans des dérivés de la malvone, il est possible qu'elle soit fixée dans le genre d'un acétal de cétone à l'une des deux fonctions cétoniques.

La constitution de la malvone ne peut toutefois pas encore être considérée comme certaine. On devrait en effet s'attendre à ce qu'une substance de la structure M se laissât convertir par l'action de l'acide chlorhydrique en une flavone, savoir l'éther 3'.5'-diméthylique de la myricétine :

HO, OH, HO — CO — $C_6H_2(OCH^3)_2OH$; CH-$OC^{12}H^{21}O^{10}$; CO →

(M)

HO, O, HO — C(OH) — $C_6H_2(OCH^3)_2OH$; CH-$OC^{12}H^{21}O^{10}$; CO → HO, O, HO — C — $C_6H_2(OCH^3)_2OH$; C-OH ; CO

Ether 3'.5'-diméthylique de la myricétine.

Or, on a bien réussi à obtenir, par l'action du gaz chlorhydrique sur la malvone dissoute dans l'acide acétique cristallisable, un corps qui présente la composition de l'éther diméthylique de la myricétine, mais ce composé est incolore, et cette circonstance me fait douter qu'il s'agisse réellement d'une oxypyrone. Ce composé se forme malheureusement avec un rendement si restreint qu'une étude approfondie n'a pas encore été possible. C'est pourquoi nous sommes obligés de laisser encore ouverte la question de la constitution définitive de la malvone.

L'oxydation des anthocyanes et des anthocyanidines par l'eau oxygénée s'effectue si facilement que les quantités minimes de peroxyde d'hydrogène qui se forment par l'action des radiations ultraviolettes sur l'eau, suffisent déjà pour provoquer la dégradation de ces colorants. Si l'on expose p. ex. la malvidine en solution aquo-alcoolique dans un vase de quartz à la lumière d'une lampe à mercure, elle se décolore en peu de temps, et on peut isoler l'acide syringique formé par oxydation. On ne se trompera sans doute guère en admettant que ce phénomène se passe aussi dans la fleur, tout au moins quand elle se fane, car le peroxyde d'hydrogène doit

se former fréquemment à l'intérieur de la cellule sous l'influence de la lumière.

Permettez-moi de vous dire encore quelques mots de la matière colorante du safran comme représentant des colorants chromoplastiques ou lipochromes. On ne savait jusqu'à présent pour ainsi dire rien au sujet de la constitution de ce groupe de colorants, auquel appartiennent, ainsi que je l'ai dit au début, la carotine, la lycopine, la xanthophylle, la fucoxanthine et d'autres. Il s'agit en général de substances très altérables, souvent fortement autoxydables, qui donnent avec l'acide sulfurique concentré des réactions colorées bleu foncé. Les formules actuellement en usage pour la carotine, la lycopine et la xanthophylle résultent des déterminations de leur poids moléculaire par ébullioscopie.

Des travaux déjà assez anciens (1) sur la matière colorante du safran avaient bien conduit à l'isolation d'un principe colorant, obtenu à l'état cristallin seulement sous forme de sels, auquel on donna le nom de crocétine (Decker) (2). Nous avons réussi à extraire du safran, après une hydrolyse alcaline ménagée, 3 matières colorantes, l'α-crocétine $C^{19}H^{22}O^4$, la β-crocétine $C^{20}H^{24}O^4$ et la γ-crocétine $C^{21}H^{26}O^4$. L'α-crocétine s'est trouvée être un acide dicarbonique, la β-crocétine son éther monométhylique et la γ-crocétine son éther diméthylique, de sorte que nous pouvons transcrire leurs formules comme voici :

$$C^{17}H^{20}\left\{\begin{array}{l}COOH\\COOH\end{array}\right. \qquad C^{17}H^{20}\left\{\begin{array}{l}COOCH^3\\COOH\end{array}\right. \qquad C^{17}H^{20}\left\{\begin{array}{l}COOCH^3\\COOCH^3\end{array}\right.$$

α-Crocétine. β-Crocétine. γ-Crocétine.

La β- et la γ-crocétine se laissent convertir par saponification alcaline en α-crocétine, l'α- et la β-crocétine par méthylation en composé γ.

L'α- et la β-crocétine existent dans la plante sous forme d'esters avec des sucres. Nous avons pu isoler l'un de ces esters (l'α-crocine) à l'état cristallisé et pur et l'étudier plus en détail. L'α-crocine fond avec effervescence vers 186°. Elle ne se dissout que lentement dans l'eau froide, aisément dans l'eau chaude, mais elle ne cristallise pas au refroidissement de cette dernière solution. L'alcool absolu ne la dissout pas, la potasse caustique aqueuse la saponifie avec une extraordinaire facilité. Une solution aqueuse d'α-crocine reste limpide après addition d'un peu de potasse caustique, parce qu'il se forme le sel potassique, relativement bien soluble dans l'eau, de l'α-crocétine ; mais si l'on acidule le liquide, l'α-crocétine se précipite immédiatement.

La molécule de l'α-crocine renferme 4 molécules de glucose, qu'on peut, après hydrolyse du colorant par l'acide chlorhydrique à 5 0/0, identifier exactement et doser d'après la méthode de M. Bertrand

(1) p. ex. QUADRAT, *Journ. prakt.* [2], 1897, t. 56, p. 58 ; WEISS, *Journ. prakt.* [2], 1921, t. 101, p. 65 ; KAYSER, *D. ch. G.*, 1884, t. 17, p. 2229 ; PFYHL, *Chem. Zeit.*, 1906, t. 30, p. 299.

(2) *Arch. de Pharm.*, 1914, t. 252, p. 139.

et qu'on peut isoler sous forme de glucosazone. Si l'on chauffe par contre l'α-crocine avec la liqueur de Fehling, qui élimine également les radicaux sucrés, le pouvoir réducteur n'est plus que d'un peu plus de la moitié. Il faut en conclure que les 4 groupes glucosiques sont réunis dans l'α-crocine en deux radicaux de disaccharide et que la formule du colorant répond au symbole suivant :

$$C^{17}H^{20}\left\{\begin{array}{l}COOC^{12}H^{21}O^{10}\\ COOC^{12}H^{21}O^{10}\end{array}\right.$$

Tandis que l'α- et la β-crocétine sont, sous forme de leurs esters sacchariques, solubles dans l'eau, la γ-crocétine, l'ester diméthylique de l'α-crocétine ne peut naturellement pas fournir de dérivé saccharique analogue soluble dans l'eau. On sait que la plus grande partie du colorant que renferment les stigmates de crocus sativus L. se laisse extraire par l'eau ; cette partie existe à l'état dissous dans le suc cellulaire. Mais il se trouve dans le safran, ainsi que l'a déjà démontré M. Tschirch, encore un second colorant, qui est localisé dans les chromatophores et qui ne peut pas être extrait par l'eau (1). Il n'y a guère de doute que cette dernière partie consiste en γ-crocétine, les colorants solubles dans l'eau par contre en esters sacchariques de l'α- et de la β-crocétine.

Les proportions réciproques de l'α-, β- et γ-crocétine semblent du reste varier notablement dans les différentes drogues de safran.

C'est l'hydrogénation qui a jeté la première lumière sur la constitution de la crocétine. La γ-crocétine fixe en solution acétique, par hydrogénation au moyen d'hydrogène et de platine, exactement 7 molécules H^2 et se transforme ainsi en ester diméthyliqne d'un acide dicarbonique saturé $C^{17}H^{34}(COOCH^3)^2$, qui peut être distillé sans décomposition dans le vide très avancé et qu'on obtient ainsi sous forme d'huile épaisse, presque incolore. Ce résultat prouve que la crocétine est un acide dicarbonique aliphatique à chaîne ouverte, comprenant 7 doubles liaisons, car la formule $C^{17}H^{34}(COOH)^2$ du produit d'hydrogénation ne laisse pas de place pour un anneau carbocyclique.

Les 7 doubles liaisons se trouvent dans la molécule de la crocétine sans doute en position conjuguée. On peut citer à l'appui de cette manière de voir l'absorption extraordinairement forte du colorant dans l'ultraviolet, qui appartient aux plus fortes absorptions qu'on ait observées jusqu'ici, puis la ressemblance frappante de notre colorant avec les diphénylpolyènes :

$$C^6H^5(CH=CH)^xC^6H^5$$

synthétisés récemment par MM. R. Kuhn et A. Winterstein (2). Cette ressemblance ne se limite pas aux couleurs des deux séries de composés et à leur réaction bleu-violacé avec l'acide sulfurique concentré. On observe également une grande analogie dans la

(1) A. Tschirch. *Handbuch der Pharmakognosie* (Traité de Pharmacognosie) IIe partie, p. 1461 (Leipzig 191).
(2) *Helv. chim. Acta*, 1928, t. 11, p. 87, 116, 123.

manière dont s'effectue leur hydrogénation. Si l'on réduit par l'hydrogène en présence de platine, la couleur jaune ne disparaît, tant chez les diphénylpolyènes que chez la crocétine, qu'immédiatement avant la fixation des dernières fractions d'hydrogène; il paraît que les parties partiellement réduites s'hydrogènent dans ces conditions plus facilement que les molécules encore inattaquées, de sorte qu'il existe jusque vers la fin de la réduction encore du colorant intact. Si on réalise par contre la réduction au moyen d'hydrogène naissant, p. ex. par l'amalgame d'aluminium, la décoloration *complète* se produit, tant pour les polyènes que pour le colorant de safran, déjà au début de la réaction, probablement dès la fixation de la première molécule de H^2.

En conclusion de tout ce qui vient d'être dit, nous pouvons considérer l'α-crocétine comme acide aliphatique dicarbonique avec 7 doubles liaisons conjuguées. Nous pouvons ainsi développer sa formule jusqu'au point suivant :

$$\mathrm{HOOC{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}{-}COOH}\quad\left\}\begin{matrix}\mathrm{C^3}\\ \mathrm{H^{20}}\end{matrix}\right.$$

On ne peut encore dire exactement comment se répartissent les 3 atomes de carbone qui restent; il est cependant probable qu'ils sont placés, peut-être comme groupes CH^3 dans des chaînes latérales, et nous pouvons provisoirement prendre en considération pour la crocétine la formule suivante :

$$\mathrm{HOOC{-}CH{=}CH{-}\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}CH{-}\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH}$$

Une molécule de cette constitution pourrait être formée par condensation et oxydation de plusieurs molécules d'isoprène. Les crocétines sont optiquement inactives; leur ozonisation ne donne pas lieu à la formation de formaldéhyde, ce qui prouve que le système entier de doubles liaisons conjuguées est compris dans la crocétine entre deux atomes de carbone, donc directement entre les deux groupes COOH.

Je considère comme probable que d'autres colorants carotinoïdes possèdent également une constitution analogue à celle des crocétines. Une pareille similitude est notamment manifeste entre le colorant du safran et la bixine provenant de Bixa orellana, qui a été étudiée déjà à plusieurs reprises. La formule de cette dernière est d'après Herzig et Faltis (1) $C^{23}H^{26}\begin{matrix}COOH\\ COOCH^3\end{matrix}$ selon A. Heiduschka et A. Panzer (2) $C^{22}H^{26}\begin{matrix}COOH\\ COOCH^3\end{matrix}$. A l'hydrogénation, la bixine fixe,

(1) *Annalen der Chemie*, 1923, t. **431**, p. 40; *Monatshefte*, 1914, t. **35**, p. 997; *D. ch. G.*, 1917, t. **50**, p. 927.

(2) *D. ch. G.*, 1917, t. **50**, p. 546, 1526.

ainsi que l'ont démontré Herzig et Faltis, 18 atomes d'hydrogène. Il en résulte, si la formule de Heindusehka et Panzer, récemment confirmée par R. Kahn et Winterstein (1), est bien exacte, que la bixine représente le mono-ester d'un acide aliphatiqne dicarbonique comprenant 9 doubles liaisons. Il est à présumer que ces doubles liaisons sont conjuguées, comme dans les croeétines, et Kuhn et Winterstein, interprétant et se basant sur les travaux de Etti (2), van Hasselt (3), Herzig et Faltis (4), Heidusehka et Panzer (5) et en connaissance de nos travaux sur les croeétines, donnent à cette matière colorante la formule suivante :

```
                    CH³           CH³
                    |             |
CH³OOC—CH=CH-C=CH-CH=CH-C=

     CH³           CH³
     |             |
CH-CH-CH-C=CH-CH=CH-C=CH-CH=CH—COOH
```

Dans un mémoire de L. Zechmeister, L. v. Cholnoky et V. Vrabély (6) sur l'hydrogénation catalytique de la carotine, qui a également paru tout récemment, les auteurs concluent à la « nature en substance aliphatique » de ce composé et attribuent à la perhydrocarotine la formule $C^{40}H^{78}$. Si cette formule répond bien à la réalité. la carotine renfermerait, il est vrai, encore deux anneaux carbocycliques.

Ainsi ce sont les croeétines et la bixine, qui nous ont le mieux permis jusqu'à présent de nous rendre compte de la constitution des colorants lipochromes. On voit qu'il s'agit de substances remarquables de caractère très particulier, telles qu'on ne pouvait guère espérer de prime abord les rencontrer dans la nature. Ces produits, qui ont une très grande importance biologique, présentent aussi au point de vue chimique le plus haut intérêt.

En terminant, je tiens à exprimer mes meilleurs remerciements à mes collaborateurs, Mlle R. Widmer, Mme Monsarrat-Thoms, MM. H. Salomon, A. Helfenstein, O. Nievergelt, W. Hürlimann, K. Schwarz, qui ont participé à ces recherches et contribué ainsi aux résultats que je viens d'avoir l'honneur de vous exposer.

(1) *Helv. chim. Acta*, 1928, t. 11, p. 427.
(2) *D. ch. G.*, 1874, t. 7, p. 446; 1878, t. 11, p. 864.
(3) VAN HASSELT, *Chem. Weekblad.*, 1909, t. 6, p. 480; 1915, t. 13, p. 429. I. J. RINKES u. I. F. B. VAN HASSELT, *Chem. Weekblad.*, 1915, t. 13, p. 436, 1224.
(4) *D.ch. G.*, 1927, t. 60, p. 1525; *Ann. d. Chem.* 1923, t. 431, p. 40.
(5) *Monatshefte f. Chemie*, 1914, t. 35, p. 997.
(6) *D. ch. G.*, 1928, t. 61, p. 566.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 109. — Étude de la floculation des mélanges de colloïdes de même signe; par M. A. BOUTARIC et Mlle M. DUPIN.

(18.7.1928.)

Nous avons étudié comment varie la quantité d'électrolyte nécessaire pour produire une floculation, en un temps infini, de mélanges de solutions colloïdales ayant le même signe :

1° Solutions colloïdales de gomme-gutte et de sulfure d'arsenic;

2° Solutions colloïdales de gomme-gutte et de résine-mastic.

La floculation a été étudiée par la méthode habituelle. On détermine au spectrophotomètre la durée t de floculation pour diverses concentrations c de l'électrolyte. La courbe représentant t en fonction de c présente une asymptote verticale dont l'abscisse fournit la concentration limite pour laquelle la durée de floculation prend une valeur infinie. Cette limite a sépare l'ensemble des concentrations en deux régions : celles supérieures à a qui font floculer la solution, celles inférieures à a qui ne produisent aucune modification visible.

Etant donné les deux colloïdes de même signe M et N, nous avons étudié, pour divers électrolytes, la valeur de la concentration a qui détermine la floculation de mélanges de composition :

$$xM + (1 - x)N \text{ où } x \text{ varie de } 0 \text{ à } 1$$

A 50 cc. du mélange de colloïdes, on ajoutait 50 cc. d'une solution électrolytique de concentration variable et on étudiait la durée de la floculation en fonction du poids d'électrolyte contenu dans les 100 cc. du mélange. Dans les tableaux qui suivent, a représente le poids d'électrolyte qui, dans ces 100 cc., correspond à une floculation de durée infinie.

SOLS DE SULFURE D'ARSENIC ET DE GOMME-GUTTE

Les expériences ont porté sur un sol de sulfure d'arsenic à $1^{gr},55$ par litre et sur un sol de gomme-gutte préparé en diluant dans l'eau une solution alcoolique de gomme-gutte (1), de manière à fournir une solution contenant $0^{gr},428$ de gomme-gutte par litre.

Deux groupes d'expériences ont été faits : les unes avec la suspension de résine obtenue directement, les autres avec la suspension dialysée de manière à éliminer l'alcool.

(1) On diluait à 1 litre, 40 cc. d'une solution alcoolique de gomme gutte de concentration $10^{gr},714$ par litre.

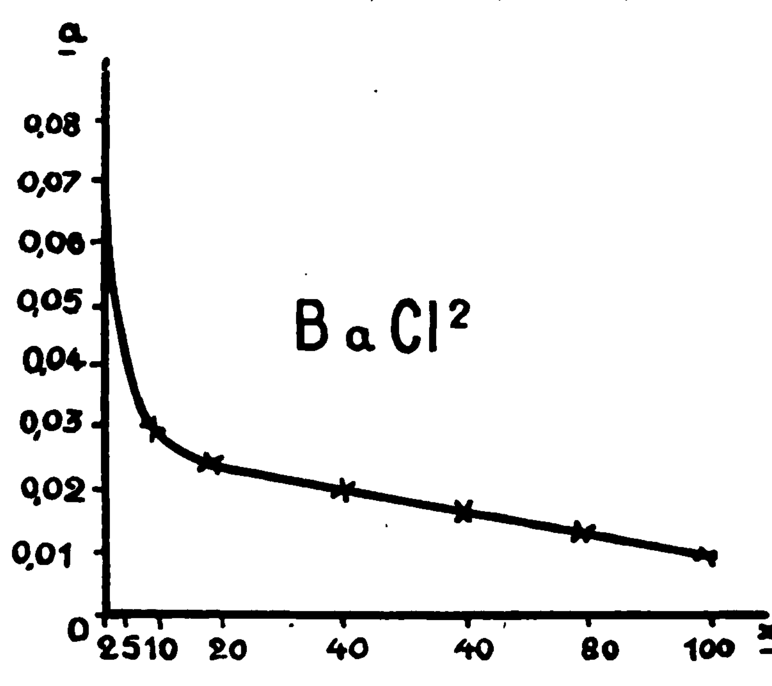
Avec la notation indiquée :
M désigne le sol de sulfure d'arsenic, N le sol de gomme-gutte :

A. — *Sol de gomme-gutte étudié directement.*

	a	
x	KCl	BaCl²
	gr	gr
0	1,64	0,0702
20	0,521	0,0277
40	0,410	0,0237
60	0,345	0,0204
80	0,372	0,0163
100	0,447	0,0098

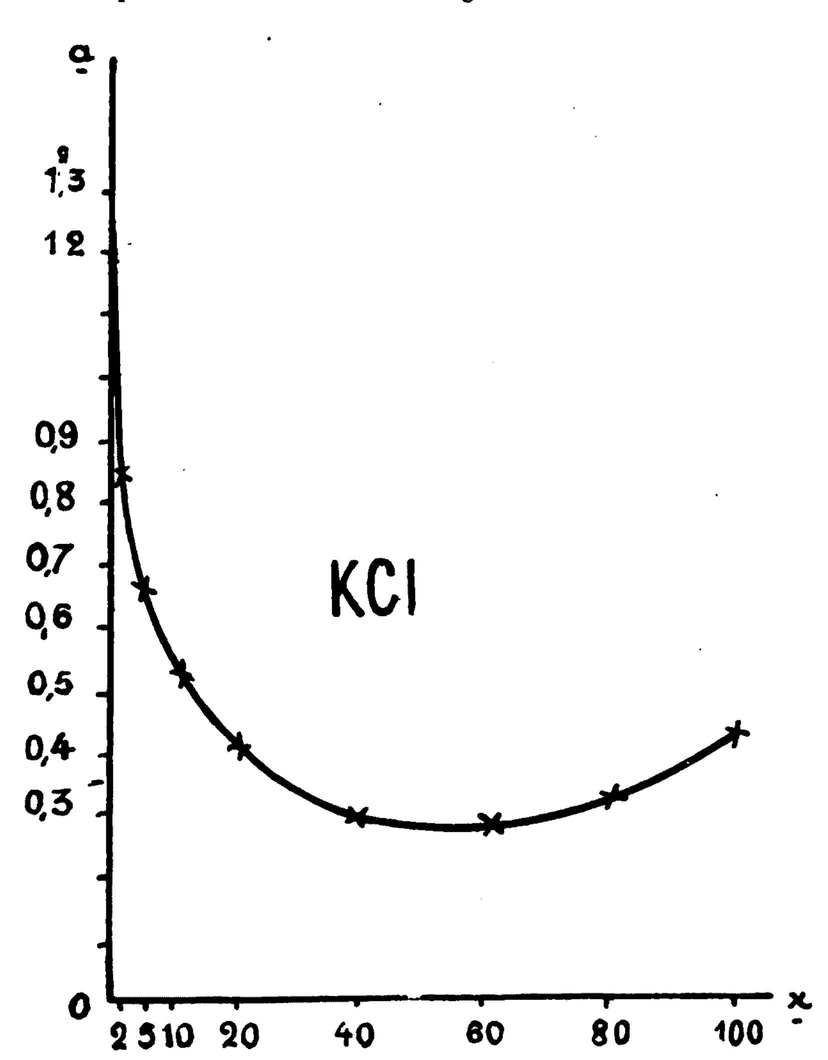
B. — *Sol de gomme-gutte dialysé.*

	a		
x	KCl	LiCl	BaCl²
	gr	gr	gr
0	1,231	1,260	0,0775
2	0,857	0,991	0,0612
5	0,670	0,714	0,0424
10	0,521	»	0,0294
20	0,417	0,415	0,0245
40	0,298	0,317	0,0201
60	0,305	0,231	0,0164
80	0,335	0,248	0,0144
100	0,447	0,380	0,0090



Dans les deux cas, on voit que la quantité d'électrolyte nécessaire pour provoquer la floculation est inferieure à ce qu'indiquerait la règle des mélanges ; la présence des deux colloïdes favorise leur floculation.

On a représenté sur le graphique les courbes relatives aux floculations par KCl et $BaCl^2$ de mélanges de sulfure d'arsenic et

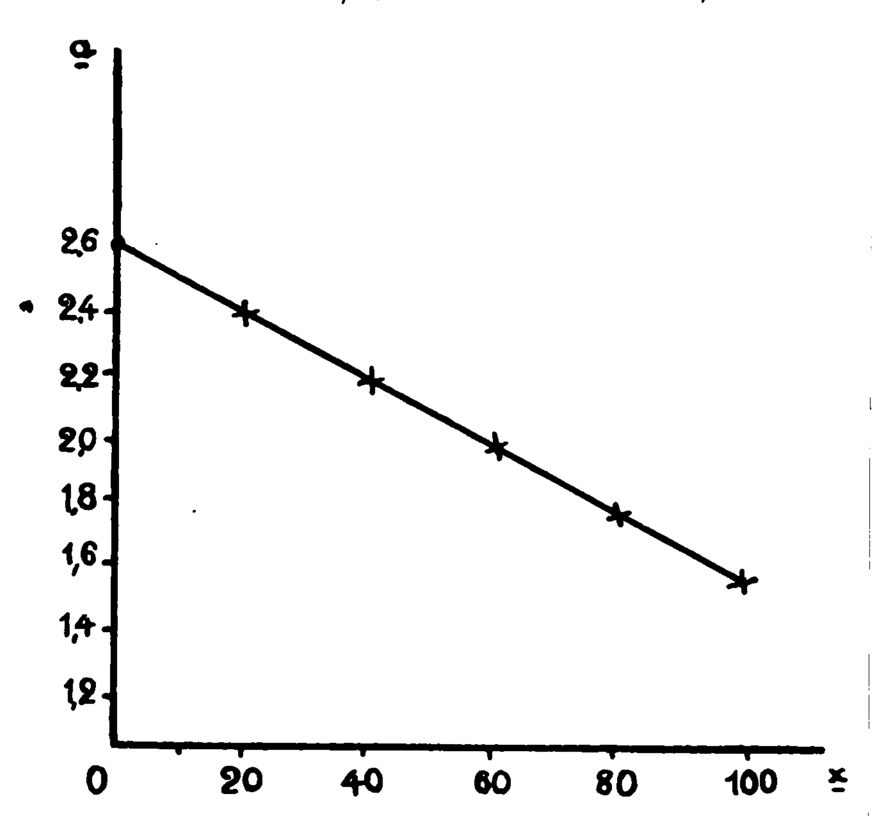


gomme-gutte dialysée. La courbe donnée par LiCl est semblable à celle fournie par KCl. Les courbes relatives aux mélanges de sulfure d'arsenic et de gomme-gutte non dialysée ont la même allure que les précédentes.

SOLS DE RÉSINE-MASTIC ET DE GOMME-GUTTE

Les expériences ont porté sur deux sols de résine-mastic et de gomme-gutte préparés en diluant dans l'eau respectivement une solution alcoolique de résine-mastic et une solution alcoolique de gomme-gutte. Les deux sols avaient la même concentration de 0gr,660 par litre. Avec la notation indiquée : M désigne le sol de résine-mastic et N le sol de gomme-gutte.

x	KCl	x	KCl
	gr		gr
0......	2,607	60......	2,012
20......	2,399	80......	1,723
40......	2,160	100......	1,549



Dans le cas des mélanges de résine-mastic et de gomme-gutte, qui constituent deux colloïdes ayant des propriétés très voisines, la quantité d'électrolyte qui produit la floculation varie à peu près linéairement en fonction de la com osition du mélan e.

N° 110. — Sur une nouvelle électrode à iodoso-(iodoso-iodylo) benzène pour la détermination de P_{OH} et, éventuellement, de P_H; par Félix GROSSMAN.

(2.12.1927.)

Note préliminaire.

Les essais entrepris en vue de trouver une électrode aussi simple que celle à quinhydrone (1) pour la détermination du p_H dans tout liquide alcalin et qui, éventuellement, pourrait servir pour des liquides à p_H quelconques c.-à-d. tant alcalins qu'acides, d'autre part la supposition qu'il serait, peut-être, possible de se servir dans ce but d'une électrode permettant la détermination directe du p_{OH} m'ont amené à l'idée d'employer l'iodosobenzène. L'électrode à l'oxygène qu'on a essayé d'appliquer à la détermination du p_{OH} (2) a été, comme on sait, reconnue inutilisable.

L'iodosobenzène distillé avec la vapeur d'eau s'oxyde en iodylobenzène, tandis que l'iodobenzène formé est volatil avec la vapeur d'eau. Donc, dans une solution aqueuse d'iodosobenzène un équilibre chimique s'établit :

$$2C^6H^5IO \rightleftarrows C^6H^5IO^2 + C^6H^5I$$

Je supposais qu'indépendamment de cet équilibre, il s'établit entre C^6H^5IO et $C^6H^5IO^2$ un équilibre électrochimique :

$$C^6H^5IO + 2\overline{OH} - 2\theta \rightleftarrows C^6H^5IO^2 + H^2O$$

et, par conséquent, une électrode bien appropriée doit présenter un certain potentiel électrique déterminé. Une telle électrode pourrait être considérée comme une électrode à oxygène à faible pression si nous réunissions les deux équations :

$$2C^6H^5IO + 4\overline{OH} - 4\theta \rightleftarrows 2C^6H^5IO^2 + 2H^2O$$

$$O^2 + 2H^2O \leftrightarrows 4\overline{OH} - 4\theta$$

nous obtiendrions alors :

$$2C^6H^5IO + O^2 \rightleftarrows 2C^6H^5IO^2$$

En me servant des substances fraîchement préparées j'ai essayé de faire une électrode à iodoso- et à iodoso-iodylobenzène.

Les premiers essais faits sur un liquide faiblement alcalin ont confirmé mes suppositions : j'ai obtenu des potentiels assez constants. Ensuite, j'ai essayé de déterminer la différence de potentiels entre une telle électrode et l'électrode à hydrogène, préparées toutes les deux à partir du même liquide initial, puis, la différence

de potentiel des électrodes étudiées et d'une électrode à oxygène correspondante.

Cette dernière différence n'a pas pu être déterminée exactement par suite de l'inconstance du potentiel de l'électrode à oxygène.

Ces mesures ont été faites uniquement en vue de vérifier sommairement des données calculées. J'ai étudié d'abord l'électrode à iodosobenzène et ensuite celle à iodylobenzène. Dans ce but je me suis servi d'un vase semblable à celui employé par Biilmann (1) pour l'électrode à quinhydrone. Des mesures ont été faites pour une série de solutions étalons (tableau I) dont le p_H est compris entre 1 et 13 et qui ont été préparées principalement d'après Soerensen (3).

Les résultats (valeurs moyennes) qui se trouvent dans le 1er et le 3e rang ont été obtenus par des mesures directes.

Les chiffres exprimant π de la pile : PtH^2 | sol. étalon satur. KCl | sol. étalon iodosobenzène | Pt (n° 2), ont été calculés d'après les résultats obtenus pour π de la pile : Pt | quinhydrone, sol. étalon satur. KCl | sol. étalon, iodosobenzène | Pt (n° 1) en ajoutant 0,704 (le nombre de Biilmann pour l'électrode à quinhydrone).

Le 4e et 5e rangs ont été calculés d'après le 2e et le 3e après la soustraction de 1,23. le chiffre théorique admis pour force électromotrice de la pile oxygène-hydrogène.

Comme il résulte du tableau I, les différences de potentiels entre l'électrode à iodosobenzène et l'électrode correspondante à hydrogène ou à oxygène ne sont pas identiques pour des liquides-étalons différents.

Il en ressort que pour des liquides dont le p_H est égal à 4,6, 6 et 7, la différence de potentiel entre les électrodes à iodosobenzène et à hydrogène ou à oxygène est constante et égale à 1,420 et à 0,190 volt (en chiffres ronds). Elle diminue progressivement pour des liquides dont l'alcalinité, ou l'acidité sont plus grandes, de sorte que pour des liquides dont le p_H est égal $\backsim$ 1 et $\backsim$ 13, c.-à-d. dont les concentrations en ions hydrogène sont pareillement éloignées du point neutre, j'ai obtenu de nouveau des chiffres identiques, pourtant plus faibles que les premiers, au lieu de 1,420 et 0,190, 1,362 et 0,133. Puisque le potentiel de l'électrode dépendait de la quantité d'iodosobenzène présent j'en employais suffisamment pour que son excès reste comme précipité an fond du récipient et le fil de Pt y soit plongé.

Me basant sur les chiffres obtenus j'ai déduit des formules d'après lesquelles j'ai essayé de déterminer la valeur de p_{OH} dans une série de solutions étalons, notamment :

En partant de la formule fondamentale pour le calcul de la force électromotrice de la pile à concentration à oxygène d'accord avec la formule de Nernst :

$$\pi = \frac{RT}{F} \text{ en } \frac{C_0}{C}$$

nous arrivons à la formule :

$$p_{OH} = \frac{\pi - \pi_i - e_K}{0,0577} \quad \text{à la } t = 18^\circ \text{C}$$

Tableau I.

$t = 18°$ C.

N° d'ordre	Pile	HCl n/10	0,25 vol. HCl n + 9,75 vol. KCl n + 90 vol. H^2O	10 vol. NaOH n + 20 vol. CH^3COOH n + 70 vol. H^2O	12 vol. Na^2HPO^4 n/15 + 88 vol. KH^2PO^4 n/15	61 vol. Na^2HPO^4 n/15 + 39 vol. KH^2PO^4 n/15	56 vol. borat. + 44 vol. HCl n/10	84 vol. borat. + 16 vol. HCl n/10	NaOH n/10
		π en volts							
1	Pt | quinhydr. sol. étal. | | sat. KCl | sol. étal., iodosob. | Pt.	0,660	0,689	0,717	0,717	0,716	0,712	0,700	»
2	Pt. | H^2, sol. étal. | sat. KCl | sol. étal., iodosob. | Pt.	1,364	1,393	1,421	1,421	1,420	1,416	1,401	»
3	Pt. | H^2, sol. étal. | sat. KCl | sol. étal., iodosob. | Pt.	1,363	1,393	1,419	1,423	1,420	1,412	1,401	1,361
4	Pt. | O^2, sol. étal. | sat. KCl | sol. étal. iodosob. | Pt.	0,134	0,163	0,191	0,191	0,190	0,186	0,174	»
5	Pt. | O^2, sol. étal. | sat. KCl | sol. étal. iodosob. | Pt	0,133	0,164	0,189	0,193	0,190	0,182	0,171	0,131

d'après laquelle il faudrait déterminer le p_{OH} de la pile constituée par une électrode à iodosobenzène et à calomel, où :

π = force électromotrice de la plie étudiée.

π_i = différence de potentiel entre les électrodes à iodosobenzène et à oxygène.

e_k = potentiel de l'électrode à calomel par rapport à l'électrode normale à oxygène.

0,0577 = coefficient variable avec la température.

En considérant les valeurs obtenues pour π_i et en admettant, comme la plus appropriée, 0,190 volt, obtenue effectivement pour des liquides dont le P_{OH} est compris entre 10 et 7 j'ai établi la formule :

pour des liquides à p_{OH} de 10 à 7 :

$$p_{OH} = \frac{\pi - 0,190 - e_k}{0,0577} = \frac{\pi - 0,190 - 0,170}{0,0577} = \frac{\pi - 0,360}{0,0577}$$

à la $t = 18°$ C (1)

pour des liquides plus acides ou plus alcalins j'ai introduit des corrections et j'ai calculé le p_{OH} d'après les formules :

pour des liquides à $p_{OH} < 7$:

$$p_{OH} = \frac{\pi - 0,190 - e_k + (0,768 - \pi)\,0,15}{0,0577} =$$

$$\frac{\pi - 0,190 - 0,170 + (0,768 - \pi)\,0,15}{0,0057} = \frac{\pi - 0,360 + (0,768 - \pi)\,0,15}{0,0577}$$

à la $t = 18°$ C (2)

pour des liquides à $p_{OH} > 10$:

$$p_{OH} = \frac{\pi - 0,190 - e_k + (\pi - 0,945)\,0,5}{0,0577} =$$

$$\frac{\pi - 0,190 - 0,170 + (\pi - 0,945)\,0,5}{0,0577} = \frac{\pi - 0,360 + (\pi - 0,945)\,0,5}{0,0577}$$

à la $t = 18°$ C (3)

Pour comparer les résultats obtenus j'employais l'électrode à calomel, j'ai pu introduire ainsi dans les formules sus-indiquées à la place de e_k la valeur correspondante et calculer p_{OH} d'après les formules simplifiées. Le nombre constant — 0,768 qui fait partie de la correction a été obtenu effectivement comme valeur de la force électromotrice de la pile : Pt (iodosobenzène, sol. étalon) sat. KCl sat. KCl, Hg^2Cl^2) Hg pour des liquides à $p_{OH} \backsim 7$, le chiffre de 0,945 a été trouvé en extrapolant pour des liquides à $p_{OH} \backsim 10$. Les fractions de 0,15 et de 0,5 sont des facteurs appropriés qui, à proprement parler, entrent dans le domaine des corrections empiriques.

Ayant établi les formules précédentes j'ai déterminé à l'aide de l'électrode à iodosobenzène le p_{OH} d'une série des solutions étalons

(tableau II) dont les exposants d'hydroxyle sont compris entre 13 et 1. En même temps pour comparer les résultats j'ai déterminé à l'aide des électrodes à hydrogène et à quinhydrone aussi le p_H de ces liquides, en calculant également le p_H d'après le potentiel de l'électrode à iodosobenzène. En principe, il fallait soustraire de 14.14 à la $t = 18°C$ les chiffres obtenus pour le p_{OH} à l'aide de l'électrode à iodosobenzène, parce que la constante de dissociation de l'eau à cette température est $K_W = 10^{-14.14}$ d'où $p_{KW} = -\log. KW = 14.14$. Puisque, jusqu'à présent. on indiquait habituellement l'exposant d'hydrogène et non l'exposant d'hydroxyle, j'ai déduit des formules supplémentaires, 4, 5 et 6, d'après lesquelles il est possible de calculer directement le p_H d'après le potentiel donné de l'électrode à iodosobenzène sans calculer d'abord p_{OH}.

Ces formules sont lès suivantes :

pour des liquides à p_H de 4 à 7 :

$$p_H = \frac{1,420 - \pi - e_k}{0,0577} = \frac{1,420 - \pi - 0,245}{0,0577} = \frac{1,175 - \pi}{0,0577}$$

$$\text{à la } t = 18° \text{ C} \qquad (4)$$

pour des liquides à $p_H > 7$ avec correction :

$$p_H = \frac{1,420 - \pi - e_k - (0,768 - \pi)\,0,15}{0,0577} =$$

$$\frac{1,420 - \pi - 0,245 - (0,768 - \pi)\,0,15}{0,0577} =$$

$$\frac{1,175 - \pi - (0,768 - \pi)\,0,15}{0,0577} \qquad (5)$$

pour des liquides à $p_H < 4$:

$$p_H = \frac{1.420 - \pi - e_k - (\pi - 0,945)\,0,5}{0,0577} =$$

$$\frac{1,420 - \pi - 0,245 - (\pi - 0,965)\,0,5}{0,0577} =$$

$$\frac{1,175 - \pi - (\pi - 0,945)\,0,5}{0,0577} \qquad (6)$$

Dans ces formules e_k exprime le potentiel de l'électrode à calomel par rapport à celui de l'électrode normale à hydrogène qui est égal à 0,245 volt. Le chiffre de 1,420 exprime la différence de potentiel entre l'électrode à iodosobenzène et l'électrode à hydrogène correspondante. Ce chiffre a été obtenu expérimentalement et je l'ai déjà mentionné antérieurement. (Voir tableau II, p. 1068 et 1069).

Il résulte de ce tableau qu'à l'aide de trois électrodes j'ai obtenu pour le p_H des valeurs assez rapprochées. Les écarts des chiffres exprimant des volts, obtenus par des mesures différentes pour une même solution étalon étaient beaucoup plus élevés pour l'électrode à iodosobenzène que pour les deux autres. J'espère pourtant que des recherches ultérieures aboutiront à des résultats plus concordants.

TAB

Solution étalon	Température C°	Pt | H^2, sol. étal. | sat. KCl | | sat. KCl, Hg^2Cl^2 | Hg		
		π	π en moyenne	p_H en moyenne
HCl $n/10$	18	0,308		1,09
0,25 vol. HCl n + 9,75 vol. KCl n + 90 vol. H^2O	17	0,397 0,399	0,398	2,66
10 vol. NaOH n + 20 vol. CH^3COOH n + 70 vol. H^2O	18,5	0,509		4,57
	19			
12 vol. Na^2HPO^4 $n/15$ + 88 vol. KH^2PO^4 n/15	17,5	0,595		6,08
	18,5			
61 vol. Na^2HPO^4 $n/15$ + 39 vol. KH^2PO^4 $n/15$	18	0,651 0,654	0,6525	7,08
56 vol. borate + 44 vol. HCl $n/10$	19	0,702 0.704	0,703	7,91
84 vol. borate + 16 vol. HCl $n/10$	18,5	0,756 0,758	0,757	8,86
60 vol. borate + 40 vol. NaOH $n/10$	18	0,815 0,815	0,815	9,88
50 vol. borate + 50 vol. NaOH $n/10$	17	0,875 0,873	0,874	10,94
NaOH $n/10$	18	0,996 0,998	0,997	13,03
	17	0,996		13,06

Pt. | quinhydr., sol. étal. | | sat. KCl | sat. KCl, Hg^2Cl^2 | Hg			Pt | iodosob., sol. étal. | | sat. KCl | sat. KCl, Hg^2Cl^2 | Hg			
π	π en moyenne	p_H en moyenne	π	π en moyenne	p_{HO} en moyenne	p_H en moyenne
0,394		1,13	1,057 1,052 1,056 1,058	1,056	13,00	1,11
0,304 0,306	0,305	2,69	0,987 0,999 0,994	0,993	11,43	2,74
0,191 0,193	0,192	4,62	0,917 0,908 0,913	0,913	9,57	4,53
0,191		4,60	0,911 0,915	0,913	9,54	4,54
0,109 0,107	0,108	6,09	0,830 0,828	0,829	8,14	6,01
0,107 0,107	0,107	6,09	0,828 0,832	0,830	8,13	6,00
0,050 0,051	0,0505	7,10	0,768 0,764 0,758	0,763	6,98	7,16
− 0,001 − 0,003	− 0,002	7,96	0,717 0,701 0,709 0,713	0,711	6,21	7,87
− 0,056 − 0,056	− 0,56	8,91	0,645 0,640 0,635 0,642	0,640	5,17	8,93
			0,581 0,583 0,586	0,583	4,35	9,80
			0,496 0,504	0,500	3,09	11,04
			0,368 0,364	0,366	1,15	12,95
			0,363 0,353	0,358	1,01	13,10

Le potentiel de l'électrode à iodosobenzène s'établit assez rapidement (5 minutes en moyenne) et il reste ensuite assez constant surtout si le récipient contient un liquide acide, p. ex. la pile : Pt iodosobenzène HCl 0,1 *n* | sat. KCl | sat. KCl, | Hg^2Cl^2 | Hg — à la force électromotrice $\pi = 1,060$ volts présentait au bout d'une semaine $\pi = 1,064$ volts. Dans le cas des liquides alcalins le potentiel est moins constant.

J'ai ajouté à titre d'essais à l'électrode à iodosobenzène de la quinhydrone, ce qui est resté sans influence sur le potentiel.

Après ces recherches je suis revenu à l'électrode à iodoso-iodylobenzèue en me servant d'un mélange d'iodoso- et d'iodylobenzène dans des proportions 1 : 1, au lieu de l'iodosobenzène pur. Après avoir effectué les mêmes mesures qu'avec l'électrode à iodosobenzène j'ai constaté que les résultats obtenus ont été presque identiques dans les deux cas. Les résultats étaient encore les mêmes si le mélange de deux substances avait des proportions pondérales de 1 : 10, l'électrode fonctionnait alors comme avec l'iodosobenzène pur. Toutefois si la quantité d'iodosobenzène était encore plus faible que 1 : 10, le potentiel diminuait et sa constante s'établissait beaucoup plus lentement que dans les cas précédents. C'est ce qu'on observe également avec l'électrode à iodylobenzène étudiée ensuite.

Pour 3 cc. du liquide étudié, j'employai habituellement $\propto$ 0,05 gr. du mélange sus-mentionné. Une certaine quantité de ce mélange se dissout, tandis que la majeure partie reste au fond du vase comme précipité, dans lequel plonge le fil de Pt de l'électrode.

Ensuite j'ai étudié l'électrode à l'iodylobenzène. Cette électrode accuse un potentiel bien inférieur à celui des deux électrodes déjà décrites. Il s'établit lentement de sorte que, pour le moment je n'ai pas pu obtenir des chiffres constants. Il est possible que l'iodylobenzène renferme des traces d'iodosobenzène ce qui aurait pour résultat un potentiel inconstant. Des recherches ultérieures vont élucider cette question.

Iodoso- et iodylobenzène ont été préparés d'après la méthode indiquée dans l'ouvrage de Gattermann (4) se basant sur l'analyse et l'équation :

$$C^6H^5NH^2 \xrightarrow{\text{diaz.}} C^6H^5N^2Cl \xrightarrow{\text{KI}} C^6H^5I \xrightarrow{\text{Cl}} C^6H^5ICl^2 \xrightarrow{\text{NaOH}}$$

$$C^6H^5IO \xrightarrow[\text{dist.}]{H^2O} C^6H^5IO^2$$

Il reste donc à prouver théoriquement que la correction empirique trouvée pour des liquides acides et alcalins est juste, ainsi qu'à éclaircir la cause de l'inconstance du potentiel des électrodes étudiées dans des mesures faites avec un seul et même liquide.

Il est possible que cette inconstance ait pour cause l'influence sur le potentiel d'une certaine quantité d'iodosobenzène présent.

Pour le moment je puis dire que dans une électrode à iodoso-

benzène ou à iodoso-iodylobenzène outre l'équilibre électrochimique qui s'exprime par l'équation :

$$C^6H^5IO + 2\overline{OH} - 2\ominus \rightleftarrows C^6H^5IO^2 + H^2O \qquad (I)$$

et dont nous pourrons considérer trois phases :

$$C^6H^5IO + H^2O = C^6H^5I(OH)^2$$

$$C^6H^5I(OH)^2 + 2\overline{OH} - 2\ominus \rightleftarrows C^6H^5I(OH)^4$$

$$C^6H^5I(OH)^4 = C^6H^5IO^2 + 2H^2O$$

il se produit probablement la réaction inverse :

$$C^6H^5IO \rightleftarrows C^6H^5I + C^6H^5IO^2$$

tandis que les formules pour le calcul sans corrections du p_{OH}, éventuellement du p_H ont été basées uniquement sur l'équation (I), en admettant que :

$$\frac{[C^6H^5IO]}{[C^6H^5IO^2]} = 1$$

Il faut également prendre eu considération le fait qu'une réaction entre l'iodoso- et l'iodylobenzène peut former en petite quantité une base d'iodonium suivant la réaction :

$$C^6H^5\underset{\displaystyle |\atop OH}{I}\,\boxed{OH + O^2I}\,C^6H^5 \rightleftarrows C^6H^5\text{-}\underset{\displaystyle |\atop OH}{I}\text{-}C^6H^5 + HIO^3$$

et les produits de cette réaction peuvent avoir une influence sur le p_H et le p_{OH} de liquides considérés. Il serait, peut-être, préférable de n'employer que la plus petite quantité possible d'iodosobenzène et non un excès, comme je le faisais.

Du reste, l'iodosobenzène peut entrer en réaction avec les acides en formant des éthers.

Pour le moment, je n'ai pas fixé exactement la relation qui existe entre le potentiel et la température.

Il est possible qu'il faille établir une formule fondamentale pour des liquides fortement acides ou alcalins et faire une correction pour des liquides à réaction neutre.

Des recherches ultérieures, plus minutieuses, vont élucider toutes ces questions. Il est possible que les résultats seront meilleurs et c'est alors qu'on pourra décider si ces électrodes pourront trouver une application pratique.

Je tiens à remercier chaleureusement M. le professeur Dr M. Eiger pour les conseils précieux qu'il a bien voulu me prodiguer au cours de ces recherches.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

1. E. BIILMANN, *Ann. d. Chim.*, 1921, t. 15, p. 109.
E. BIILMANN et LUND, *Ann. d. Chim.*, 1921, t. 16, p. 321.

2. F. Haber, *Ann. d. Physik.*, 1908, t. **26**, p. 927.
F. Haber, *Thermodynamies of Technical Gas Reactions*, London, 1908.
H. P. Barendrecht, *Akad Wetensch. Amsterdam*, 1919, t. **27**, p. 1113, 1236, 1406; t. **28**, p. 23.
3. L. Michaelis, *Praktik d. physik. Chem.*, 1922, J. Springer, Berlin, s. 31.
4. L. Gattermann, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 1896, Veit et Comp., Leipzig, s. 196.

Institut de Physiologie
de l'Université de Vilno (Pologne).

N° 111. — Sur les courbes d'absorption ultra-violette de l'isoeugénol et de l'eugénol; par J. SAVARD.

(13.7.1928.)

Poursuivant nos recherches sur les courbes d'absorption ultra-violette de certains dérivés terpéniques et benzéniques en solution hexanique, nous avons étudié récemment l'eugénol et l'isoeugénol :

$CH^2-CH=CH^2$; OCH^3 ; OH
Eugénol.

$CH=CH-CH^3$; OCH^3 ; OH
Isoeugénol.

afin de les comparer au vératrol (1) et aux diphénols (2).

Eugénol. — La courbe d'absorption de l'eugénol s'élève à partir de 3500 Å, par deux ondulations successives, jusqu'au sommet très marqué d'une première bande d'absorption : $\frac{1}{\lambda} = 35'650$ env. $\lambda = 2807$ env. $\log. \varepsilon = 3,570$.

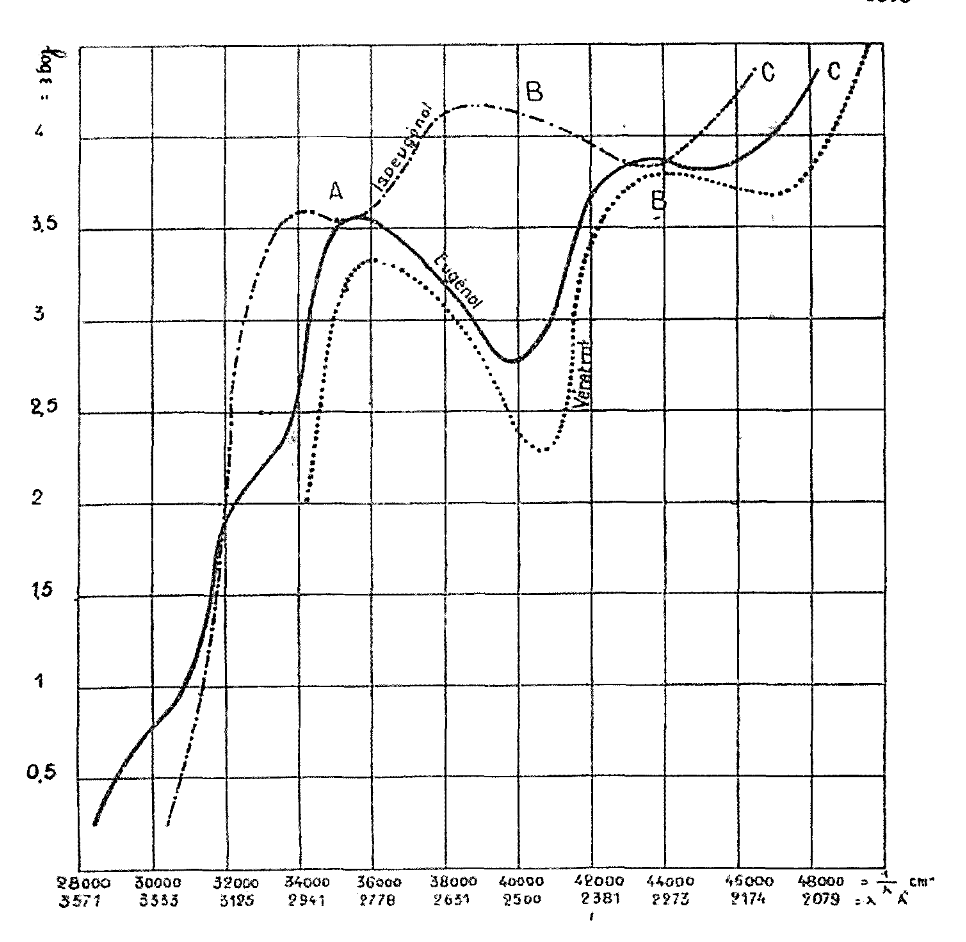
La courbe redescend ensuite jusqu'à un minimum accusé $\left(\frac{1}{\lambda} = 39'800, \ \lambda = 2514, \ \log. \varepsilon = 2,780\right)$ et croît ensuite jusqu'à la limite ultra-violette du spectre observé, en franchissant toutefois un deuxième maximum très aplati :

$$\left(\frac{1}{\lambda} = 43'700, \lambda = 2288, \log. \varepsilon = 3,870\right)$$

La courbe comprend donc 3 parties principales :

1° Une bande A très individualisée, qui, abstraction faite de la première partie irrégulièrement ascendante, s'étend sur une largeur de 400 Å environ (2500-2900).

(1) Cf. M. P. Steiner, *C. R.*, 1923, t. 176 p. 744.
(2) Cf. M. Klingstedt *C. R.*, 1922, t. 174, p. 812, et t. 175, p. 365.



2° Une deuxième bande B plus intense (2500-22000), mais immédiatement raccordée avec :

3° Une troisième bande C dont nous ne pouvons suivre que le début sans déterminer son maximum.

Isoeugénol. — Ces trois régions caractérisent également la courbe d'absorption de l'isoeugénol, mais avec les modifications suivantes :

1° A partir des grandes longueurs d'onde, l'ascension est rapide et régulière jusqu'au maximum de la première bande :

$$\left(\frac{1}{\lambda} = 34'200\ \lambda = 2925,\ \log.\ \varepsilon = 3{,}590\right).$$

2° Le maximum n'est suivi que d'un minimum peu accusé.

3° Au contraire le deuxième maximum :

$$\left(\frac{1}{\lambda} = 39'000,\ \lambda = 2565,\ \log.\ \varepsilon = 4{,}180\right)$$

est devenu très important. Il correspond à une bande très intense très large et très individualisée, suivie d'un minimum qui est le

point de départ de la troisième baude, dont le maximum comme dans le cas précédent ne saurait être fixé.

Quand la chaîne allylique est remplacée par la chaîne propénylique ou en d'autres termes quand la liaison éthylénique se rapproche du noyau benzénique et des groupements fonctionnels qu'il supporte, on constate :

1° Que le maximum de la bande A se déplace vers le ronge de 100 à 120 Å environ, sans que son ordonnée soit sensiblement modifiée.

2° Que le maximum de la bande B est au contraire exalté et déplacé vers le rouge de 280 Å.

3° Que la bande C se déplace d'une centaine d'Å vers le rouge, sans que l'on puisse dire si son maximum participe à ce mouvement.

D'après les lois sur l'influence mutuelle des chromophores, énoncées par V. Henri (3), la position des bandes d'un spectre d'absorption est en relation avec les positions relatives des groupements fonctionnels dans la molécule. M. Klingstedt (4) a montré par exemple que l'introduction d'un deuxième groupe OH dans le phénol ne modifie pas l'allure générale du spectre d'absorption, mais le déplace d'autant plus vers le rouge que les 2 OH sont en méta, ortho, ou para l'un de l'autre.

Mme Ramart (5) a trouvé que le passage de la position *cis* à la position *trans* produit un déplacement vers le rouge.

V. Henri (6) à propos de l'oxyde de mésityle, et nous-mêmes à propos des pulégones (7) avons constaté d'autre part, que lorsque la fonction cétone et la fonction éthylénique sont en positions conjuguées, la bande d'absorption due à la première est repoussée vers le rouge, tandis que l'autre bande davantage dans l'ultraviolet, reste fixe. Même remarque pour les deux butylpulégols (8). C'est alors la bande due à la double liaison qui est déplacée. Le déplacement de spectre de l'isoeugénol par rapport à celui de l'eugénol est un phénomène comparable aux précédents. Quand la double liaison de l'eugénol se rapproche du noyau et des autres fonctions, le spectre subit en décalage vers le rouge, décalage qui est maximum pour la bande B.

Dans le cas où la molécule ne renferme que deux groupements fonctionnels, il est en général facile de les faire correspondre aux maxima de la courbe. Nous savons par exemple que le groupement CO donne une bande située entre 3000 et 3200 Å, et qu'une liaison éthylénique donne une autre bande dont le maximum varie entre 2500 et 2200 Å env Le phénol donne une bande de 2700-2800 Å

(3) Etude de photochimie, 1919, p. 174.
(4) *Loc. cit.*
(5) *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1301.
(6) *Loc. cit.*
(7) *C. R.*, Séance du 7 mai 1928.
(8) *C. R.*, Séance du 4 juin 1928.

que nous retrouvons dans les diphénols, le vératrol, la vanilline, bien que décalée vers le rouge.

D'après leurs positions il serait logique d'attribuer la bande A à la fonction phénol-éther de phénol (9) et la bande B à la liaison éthylénique.

D'autre part, si nous comparons les courbes des eugénols à celle du vératrol, nous voyons que ces courbes sont semblables. Celles de l'eugénol et du vératrol sont même presque confondues. L'introduction du groupement allylé est donc sans influence sensible sur le spectre du vératrol.

Mais l'introduction du groupement propénylé produit au contraire un déplacement vers le rouge de tout le spectre et une exaltation du maximum B.

Il importe de mettre côte à côte ces deux résultats :

Quand dans le vératrol, nous avons introduit une liaison éthylénique extranucléaire en β-γ du noyau, le spectre n'a pas été sensiblement modifié.

Mais quand la nouvelle double liaison est conjuguée de la liaison benzénique (position α-β), tout le spectre est déplacé vers le rouge.

Le déplacement est maximum pour la bande B (double liaison éthylénique ou benzénique) et minimum pour la bande phénolique.

(Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Zurich.)

N° 112. — Spectre d'absorption du pyrrol et de ses dérivés; 4e communication : Spectres d'absorption des éthers éthylique et méthylique de l'acide phénylamino-1-phényl-2-méthyl-5-pyrrol-monocarbonique-4; par M. G. KORSCHUN et Mme C. ROLL.

(20.6.1928.)

Les spectres d'absorption des éthers méthylique et éthylique de l'acide phénylamino-1-phényl-2-méthyl-5-pyrrol-carbonique-4 sont presque identiques (voir fig. 1). Ce fait était à prévoir pour les dérivés éthoxylés et méthoxylés à grand poids moléculaire après les travaux de bien d'auteurs.

Chacun de ces deux éthers présente une bande d'absorption qui est représentée par une extension de la courbe à 1/λ 3433-4047 à la hauteur 16-12,8 mm. pour l'éther méthylique (courbe II) et à 1/λ 3485-4067 à la hauteur 12-10 mm. pour l'éther éthylique (courbe I). Ainsi l'intensité de l'absorption du dérivé éthoxylé est un peu plus forte que l'intensité du dérivé méthoxylé.

L'éther éthylique en question a été préparé par Mme N. Volochine d'après Borsche et Spannagel (1).

(9) M. P. Steiner a montré le peu d'influence exercé par la méthylation de la fonction phénol. *Loc. cit.*

(1) *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 763.

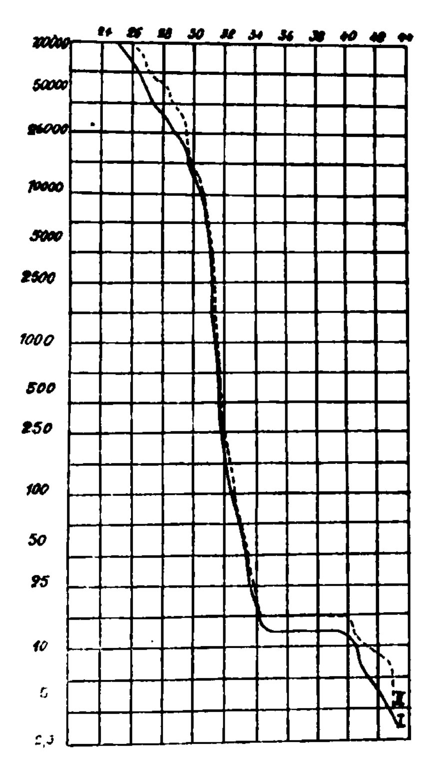


Fig. 1.

L'éther méthylique a été synthétisé par Mme V. Alexeef. Dans ce but elle a préparé l'éther méthylique de l'acide phénacyl-acétylacétique par la méthode de Paal en partant du dérivé sodé de l'éther méthylique de l'acide acétylacétique et de ω-bromacétophénone. Le produit de la réaction précipité par l'eau de sa solution alcoolique est une masse huileuse d'une coloration rouge foncé. Cette huile a été dissoute dans l'éther, la solution éthérée a été séchée; l'éther évaporé, il reste un résidu huileux coloré en rouge foncé qu'on ne réussit pas à obtenir pur à l'analyse. Une solution de 25 gr. de cet éther dissout dans 80 gr. d'alcool éthylique a été additionnée de $16^{gr},5$ de phénylhydrazine. On obtient un liquide foncé qui après un repos prolongé ne cristallise pas à basse température. Pour provoquer la cristallisation il faut l'amorcer en projetant dans le liquide un petit cristal. Dans ce but on fait évaporer quelques gouttes de la solution sur un verre de montre et on obtient ainsi une bouillie cristalline qu'on jette dans le reste du liquide qui cristallise immédiatement en laissant déposer un précipité volumineux. Ce n'est pas une monohydrazone, mais bien un monohydrazide. Le précipité est filtré à la trompe, essoré, lavé à l'alcool et séché. Rendement

10gr.3. L'hydrazide n'a pas de point de fusion bien marqué, il commence à fondre à 113°.

Analyse. — Subst, 0gr,2030; CO^2, 0gr,5261; H^2O, 0gr,1187. — Trouvé : C 0/0, 70.30; H 0/0, 6.22. — Calculé : C 0/0, 70.68; H 0/0, 6.50.

Une étude plus détaillée du monohydrazide n'a pas été faite étant donné que Mme Alexeeff l'a préparé suivant la méthode de Borsche et Spannagel qui ont étudié à fond le monohydrazide d'un éther éthylique correspondant.

En traitant 10 gr. du monohydrazide par un excès d'un mélange d'acide et d'anhydride acétique on obtient une solution foncée. En diluant progressivement cette solution avec de l'eau il se forme un dépôt cristallin de l'éther méthylique de l'acide phénylamino-1-phényl-2-méthyl-5-pyrrol-carbonique-4.

Analyse. — Subst., 0gr,2227; CO^2, 4gr,6031; H^2O, 0gr,1197. — Trouvé C 0/0, 74.50; H 0/0, 5.88 — Calculé : C 0/0, 73.86; H 0/0, 5.97.

5e Communication : Spectres d'absorption de certains acides pyrrolcarboniques et des éthers éthyliques de ces acides.

Dans notre 2e communication nous avons déjà donné une courbe du spectre d'absorption de l'éther triméthyl-1.2.5-pyrrol-dicarbonique 3.4 (formule I). En comparant le spectre de cet éther (*fig.* 2, courbe I) avec le spectre de l'éther-acide correspondant (courbe II, formule II), on voit que le remplacement d'un des deux carboxéthyles par un carboxyle provoque un déplacement de la courbe vers la partie visible du spectre. Ce déplacement est accompagné d'un faible accroissement d'intensité de l'absorption (voir tableau I).

```
          H3C-C-N(CH3)-C-CH3                H3C-C-N(CH3)-C-CH3
              ||       ||                       ||       ||
H5C2O2C-C---------C-CO2C2H5          HOOC-C---------C-CO2C2H5
              (I)                                (II)
```

La courbe de l'acide dicarbonique (formule III, courbe III), correspondante se trouve entre les deux courbes I et II. Le remplacement des deux carboxéthyles par deux carboxyles cause un déplacement moins marqué que le remplacement d'un seul carboxéthyle (voir tableau I). Il est à remarquer que l'intensité de l'absorption de l'acide dicarbonique reste égale à celle de l'éther. La position particulière de la courbe de l'acide dicarbonique peut être expliquée

```
       H3C-C-N(CH3)-C-CH3
           ||       ||
HOOC-C---------C-COOH
             (III)
```

par la supposition que les deux carboxyles en position 1.4 ne restent pas sans influence réciproque en affaiblissant l'influence de ces carboxyles sur le noyau.

TABLEAU I.

	1re bande d'absorption 1/λ	mm	2e bande d'absorption 1/λ	mm
Ether triméthyl-1.2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4	extension à 3600–3670	100–80	3800	40–32
Ether-acide triméthyl-1.2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4.....	—	—	3534	82
Acide triméthyl-1.2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4	—	—	extension à 370	40

En passant de l'éther phényl-1-diméthyl-2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4 (formule IV) à l'éther-acide correspondant (formule V), nous observons le changement de la courbe du spectre de l'éther analogue au changement cité ci-dessus.

$$\begin{array}{c} H^3C\text{-}C\text{-}N(C^6H^5)\text{-}C\text{-}CH^3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ H^5C^2O^2C\text{-}C\text{———}C\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} H^3C\text{-}C\text{-}N(C^6H^5)\text{-}C\text{-}CH^3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ H^5C^2O^2C\text{-}C\text{———}C\text{-}COOH \end{array}$$

(IV) (V)

Le spectre de l'éther (*fig*. 3, courbe I) est formé d'une seule bande d'absorption qui présente une extension de la courbe près

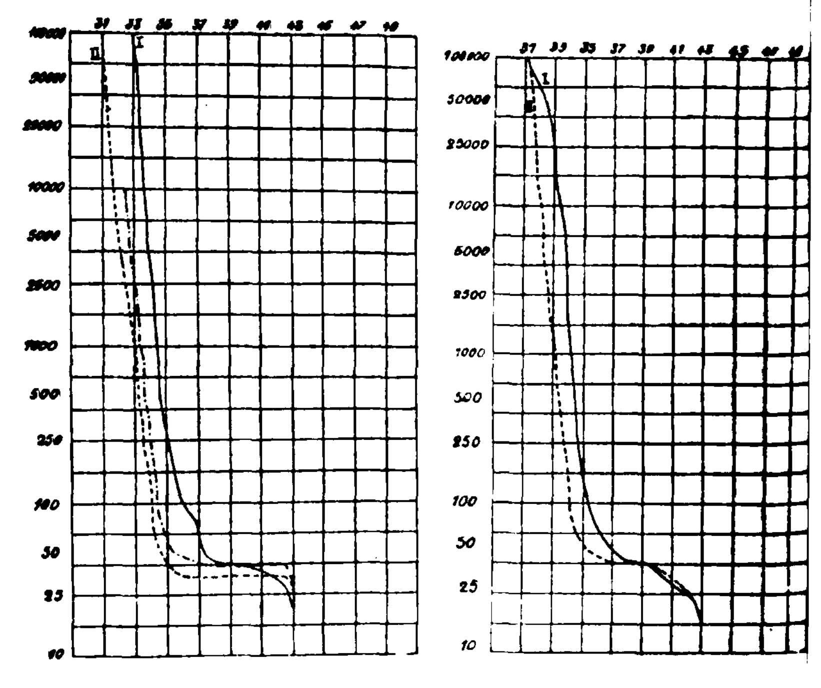


Fig. 2. Fig. 3.

de 3782 à la hauteur de 40 mm. Nos observations précédentes nous font admettre que cette bande s'est formée par la jonction de deux bandes d'absorption. La courbe du spectre d'absorption de l'éther acide (courbe II) est déplacée vers le rouge du spectre à peu près à $100/\lambda$: cette courbe plus large que celle de l'éther est caractérisée par une extension de la courbe de $1/\lambda$ 3667 à la hauteur de l'extension de l'éther correspondant.

En passant de l'éther aminophényl-1-méthyl-5-phényl-3-monocarbouique-4 (voir le mémoire 4) à l'acide correspondant (formule VI), nous constatons un déplacement de la courbe analogue au déplacement décrit plus haut. La courbe de l'acide (*fig.* 4, courbe II, est

```
     H³C–C–N(NH–C⁶H⁵)–C–C⁶H⁵
         ||            ||
HOOC–C————————————CH
            (VI)
```

visiblement déplacée vers le rouge en comparaison avec la courbe de l'éther éthylique correspondant (courbe I). Quant à l'intensité de la bande d'absorption elle est plus forte que celle de l'éther. En effet, la bande d'absorption de l'acide exprimée par l'extension de la courbe à $1/\lambda$ 3433 est placée à la hauteur de 3 mm.

La courbe de l'éther diméthyl-2.4-pyrrol-dicarbonique-3.5 (formule VII) coïncide avec la courbe de l'éther-acide diméthyl-2.4-carboxéthyle-3-carbonique (formule VIII) :

```
H⁵C²OOC–C–NH–C–CH³            HOOC-C–NH–C-CH³
        ||    |                     ||    ||
   H³C–C————C-COOC²H⁵          H³C–C————C–COOC²H⁵
        (VII)                         (VIII)
```

Ce fait se trouve en contradiction avec les études précédentes. Il faut noter tout de même que la bande d'absorption de l'éther est remplacée dans l'éther-acide par une extension de la courbe, d'où l'on peut conclure que l'intensité de l'absorption de l'éther-acide est un peu plus grande que l'intensité de l'éther diéthylique. Le maximum bien prononcé de la bande d'absorption de l'éther se trouve à $1/\lambda$ 3700 à la hauteur de 25 mm. (*fig.* 5, courbe I). La bande de l'éther-acide (courbe II), s'exprime par une extension de la courbe à $1/\lambda$ 3752 à la hauteur de 25 mm., correspondant à la bande de l'éther.

Enfin, la courbe du spectre de l'acide uréido-1-diméthyl-2.5-pyrrolcarbonique (formule IX) se place à droite de la courbe de l'éther éthylique correspondant, c.-à-d. vers l'ultra-violet, au lieu d'être déplacée vers le rouge, en même temps l'intensité de l'absorption de l'éther est plus forte que l'intensité de l'acide. La description de la courbe de l'éther est déjà faite. 1) La bande d'absorption de l'acide

```
     H³C–C–N(NH–CO–NH²)–C–CH³
         ||              ||
HOOC–C————————————————CH
             (IX)
```

en question (*fig.* 6, courbe II) s'exprime par l'extension de la courbe 1/λ 3752 à la hauteur de près de 80 mm.

Une étude comparée de l'éther uréido-1-diméthyl-2.5-pyrrol-carbonique et de son acide nous fournit des faits qui paraissent être en contradiction avec les faits constatés dans d'autres recherches analogues. Ce phénomène pourrait être expliqué par les faits cités dans notre 3[e] communication. De ces faits nous avons déjà tiré entre autres la conclusion que l'augmentation de la saturation du derivé du pyrrol en position I provoque un déplacement du spectre vers l'ultra-violet.

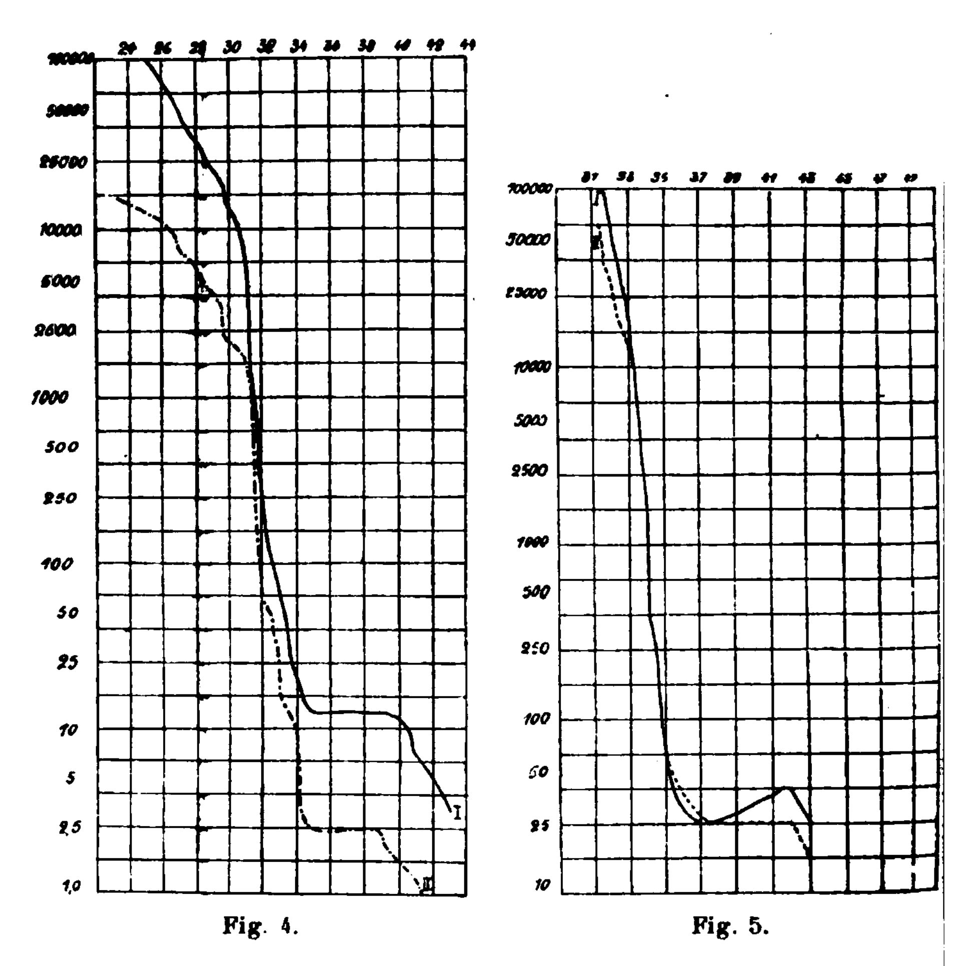


Fig. 4.

Fig. 5.

D'autre part, l'étude des spectres des dérivés du pyrrol notés dans la 3[e] communication donne à croire que l'augmentation du degré de saturation des dérivés en position I affaiblit l'intensité de l'absorption. Alors nous nous sommes abstenus de publier cette conclusion prématurée, mais à présent nous croyons avoir trouvé une preuve de son exactitude. En effet, le passage de l'éther à l'éther acide (cas I et II) ou à l'acide libre (cas III) provoque un déplacement des courbes vers le rouge en même temps une aug-

mentation de l'intensité de l'absorption. Ce fait s'explique facilement en supposant que le carboxyle de l'acide réagit sur l'azote du noyau du pyrrol en formant un complexe intramoléculaire. Si la formation du complexe a lieu en réalité elle doit donner les mêmes résultats que le décroissement de la saturation du substituant en position I, c.-à-d. qu'elle doit enlever à l'azote du noyau relativement plus d'affinité. Or, en concordance avec la conclusion 4 du mémoire 3, la formation du complexe doit se manifester par un déplacement du spectre vers le rouge, ce que nous observons dans

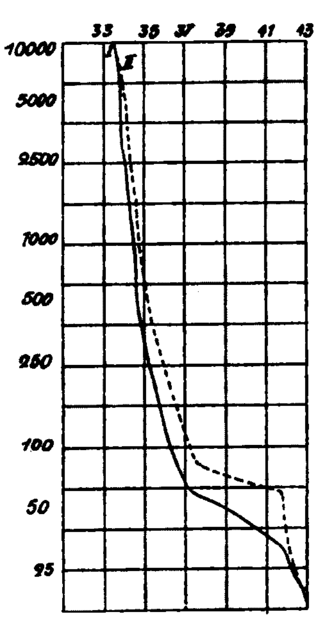


Fig. 6.

les trois cas ci-dessus. D'autre part, nous avons démontré (mémoire 3) que le NH^2 lié à l'azote du noyau du pyrrol dans l'aminopyrrol peut former des sels avec les acides (2). La comparaison des courbes 1 et 2 (*fig.* 5), dans le mémoire 3, laisse voir que le groupe NH lié à l'azote du noyau du pyrrol dans l'uréide de l'éther monocarbonique est aussi capable d'entrer en réaction avec les acides. De ce fait on peut tirer la conclusion que la formation du complexe intramoléculaire dans l'acide uréido-diméthyl-monocarbonique est due au carboxyle et à l'azote du groupe NH et non pas à l'azote du noyau. Ce complexe ainsi que l'augmentation de la saturation du substituant en position I doit causer un déplacement de la courbe vers l'ultra-violet en diminuant l'intensité de la saturation. Par contre, la formation du complexe dans le dérivé phényl-

(2) *Bulletin*, 1925, t. 37, p. 137.

1-amino-1 est due, à notre avis, à l'azote du noyau. Il nous semble que l'azote du NH sous l'influence du groupe phényle reste plus ou moins indifférant à l'influence des acides.

Nous trouvons encore une fois la confirmation de notre point de vue en comparant la courbe du spectre de l'éther diméthyl-2.4-pyrrol-dicarbonique-3.5 avec la courbe de son acide (voir ci-dessus). L'azete du noyau de l'acide et le COOH étant placés en position 1.3 la formation du groupe complexe est entravée et les courbes des spectres de l'éther et de l'acide coïncident.

Conclusion.

1. Le remplacement du groupe carboxéthyle par le groupe carboxyle ne change pas l'aspect de la courbe dans les cas où la formation du complexe est exclue.

2. Dans le cas où on peut prévoir la formation du complexe par l'azote du noyau de pyrrol et le COOH nous observons un déplacement de la courbe vers le rouge du spectre et un accroissement de l'intensité du spectre de l'absorption.

3. Si le complexe intramoléculaire possible se forme aux dépens de l'azote du substituant en position 1 et de COOH on observe un déplacement de la courbe vers l'ultra-violet du spectre et un décroissement de l'intensité de l'absorption.

4. A la conclusion 4 du mémoire 3, où nous disons que l'augmenmentation de la saturation du substituant en position I provoque un déplacement du spectre vers l'ultra-violet il faut ajouter : ce déplacement est accompagné du déplacement de la courbe vers les plus fortes épaisseurs.

6e Communication : Spectres d'absorption des éthers diméthyl-2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4 et diméthyl-2.4-pyrrol-dicarbonique-3.5.

La figure ci-jointe (*fig.* 7) représente la courbe de l'éther 2.5-diméthyl-pyrrol-dicarhonique-3.4 (formule I, courbe I) déjà décrite et une autre courbe (courbe II) de l'éther 2.4-diméthyl-pyrroldicarbonique 3.5 (formule II) :

$$\begin{array}{ccc} & H^3C-C-NH-C-CH^3 & \\ & \quad\; \| \qquad\quad \| & \\ H^5C^2OOC-C & \text{———} & C-COOC^2H^5 \end{array}$$

(I)

$$\begin{array}{ccc} & H^5C^2OOC-C-NH-C-CH^3 & \\ & \qquad\qquad \| \qquad\quad \| & \\ H^3C-C & \text{———} & C-COOC^2H^5 \end{array}$$

(II)

Il est facile de voir que les deux courbes coïncident et que leurs bandes d'absorption sont plus ou moins analogues. Seulement l'intensité de l'éther assymétrique est un peu plus forte que celle de l'éther symétrique. En effet, le maximum de la bande d'absorption

de l'éther symétrique se trouve à 1/λ 3750 à la hauteur de 40 mm. tandis que le maximum de la bande de l'éther assymétrique, qui répond à peu près aux mêmes nombres de vibrations (à 1/λ 3700), se trouve à la hauteur de 25 mm. Or, les deux isomères ne se distinguent que par l'intensité de l'absorption.

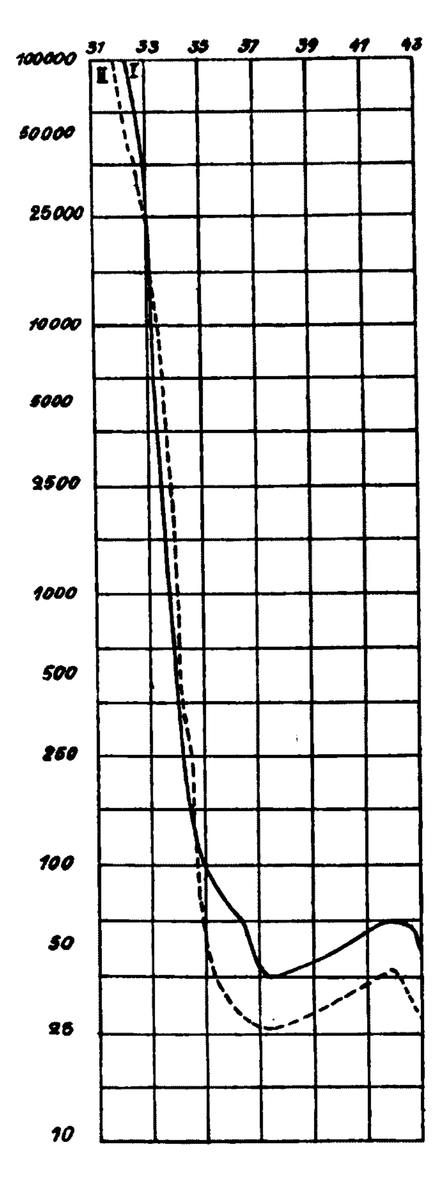


Fig. 7

7° Communication : Les spectres d'absorption de l'éther 1-phényl-2.5-diméthyl-pyrrol-dicarbonique-3.4 et de l'acide 1-phénylamino-2-phényl-5-méthyl-pyrrol-monocarbonique.

Dans cette communication nous nous arrêtons sur la question de changement du spectre des dérivés du pyrrol sous l'influence du groupe C^6H^5. En comparant la courbe de l'éther 1.2.5-triméthyl-pyrrol-dicarbonique-3.4 (formule I, *fig.* 9, courbe I), la description

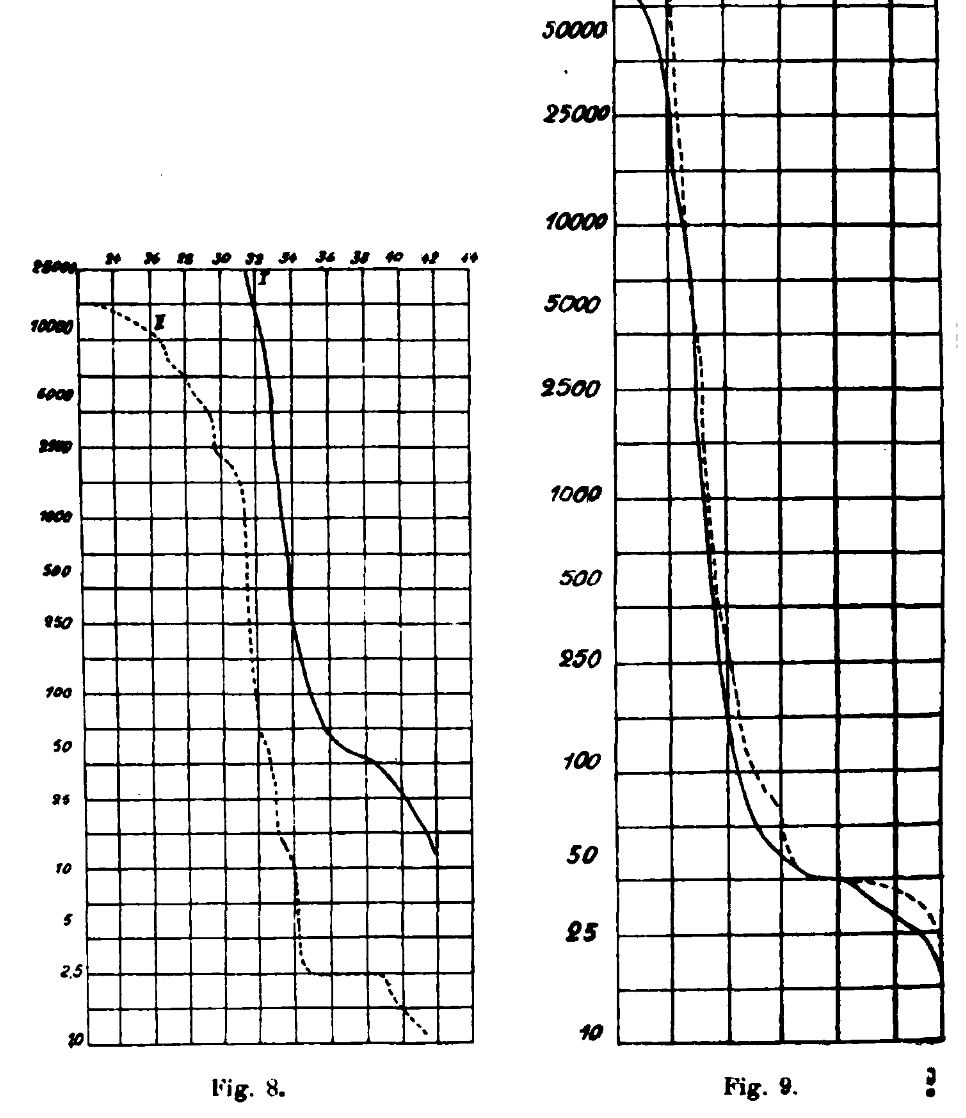


Fig. 8.

Fig. 9.

de la courbe (voir plus haut) avec la courbe de l'éther 1-phényl-2.5-diméthyl-pyrrol-dicarbonique-3.4 (formule II, courbe II), nous voyons que le remplacement du groupe CH^3 en position I par le groupe C^6H^5 n'a presque aucune influence sur le caractère de la courbe. On pourrait peut-être admettre sous réserve un très faible décroissement de la transparence (déplacement vers le rouge).

$H^3C-C-N(CH^3)-C-CH^3$ / $H^5C^2O^2C-C$ ═ ; $C-CO^2C^2H^5$

(I)

$H^3C-C-N(C^6H^5)-C-CH^3$ / $H^5C^2O^2C-C$ ═ ; $C-CO^2C^2H^5$

(II)

Les deux bandes de l'éther triméthylique sont remplacées par une seule bande qui forme une extension de la courbe $1/\lambda$ 3782 à la hauteur de 40 mm.

Par contre, quand le phényle est lié au carbone du noyau il produit une influence plus ou moins prononcée sur le caractère du spectre. En comparant la courbe de l'acide-1-phénylamino-2.5-diméthyl-pyrrol-monocarbonique-4 (formule III) avec la courbe de l'acide 1-phénylamino-2-phényl-3-méthyl-pyrrol-monocarbonique-4 (formule IV), nous voyous que la courbe du second acide est déplacée visiblement vers le rouge du spectre à peu près à $1/\lambda$ 200 (voir *fig.* 8, courbe II) et la bande correspondante se trouve à la hauteur beaucoup plus faible.

Chacune de ces deux courbes présente une seule bande d'absorption. La bande du premier acide dicarbonique présente une extension de la courbe à $1/\lambda$ 3650 à la hauteur 50-60 mm. La courbe du second acide (voir courbe II) présente une extension de la courbe à $1/\lambda$ 3433 à la hauteur de 3 mm.

$H^3C-C-N-(NH-C^6H^5)C-CH^3$ / $HOOC-C$ ═ ; CH

(III)

$H^3C-C-N(NH-C^6H^5)-C-C^6H^5$ / $HOOC-C$ ═ ; CH

(IV)

8e Communication : Le spectre d'absorption de l'éther tétraméthyl-2.2.2'.5'-bispyrrol-3.3.3'.4'-tétracarbonique.

En passant des dérivés pyrroliques à un seul noyau à l'éther tétraméthyl-2.5.2_1.5_1-bispyrrol-3.4-3_1.4_1-tétracarbonique nous nous attendions à ce que les deux noyaux aient une influence opposée qui

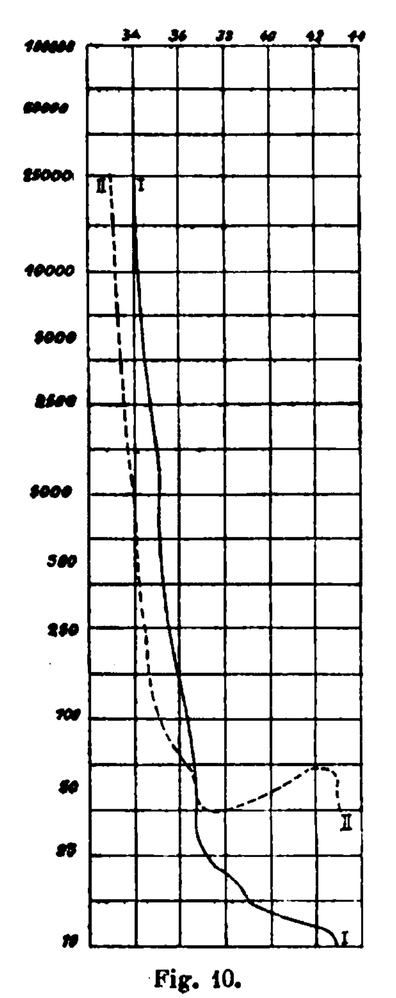
$H^5C^2O^2C-C$ — $C(CH^3)$; $H^5C^2O^2C-C$ — $C(CH^3)$ ⟩N–N⟨ $C(CH^3)$ — $C-CO^2C^2H^5$; $C(CH^3)$ — $C-CO^2C^2H^5$

$H^5C^2O^2C-C$ — $C(CH^3)$; $H^5C^2O^2C-C$ — $C(CH^3)$ ⟩NH

aurait eu pour effet l'annulation de l'absorption sélective. En effet, la courbe ne paraît présenter qu'une absorption générale quand on

l'examine sans comparaison avec d'antres courbes des dérivés du pyrrol.

La présence d'au moins d'une bande d'absorption que nous avons établie dans tous les spectres des dérivés pyrroliques étudiés donne lieu à conclure que les déviations de la courbe du bispyrrol ont une valeur réelle et répondent à deux bandes d'absorption. Cette conclusion se justifie par la comparaison du spectre de bispyrrol (formule I) avec le spectre de l'éther diméthyl-2.5-pyrrol-dicarbonique-3.4 (formule II) que nous appellerons brièvement monopyrrol. La courbe du bispyrrol (courbe I) est déplacée vers l'ultraviolet en comparaison avec celle du monopyrrol (courbe II). Ainsi un noyau du bispyrrol influe sur le spectre du second noyau comme un substituant en position I.


Fig. 10.

L'analogie de l'influence d'un noyau et d'un substituant en position I se manifeste encore par le déplacement des bandes d'absorption vers les épaisseurs plus faibles. Il a été mentionné qu'il serait possible d'admettre deux faibles bandes d'absorption sur la courbe du bispyrrol. La première bande est présentée par une extension de la courbe 1/λ 3700 à la hauteur de 25 mm. La seconde est présentée de même par une extension de la courbe à 1/λ 3900 à la hauteur de 16 mm.

Les recherches spectrographiques publiées jusqu'à présent ont été effectuées au laboratoire de M. le professeur N. Valiaschko à Kharkoff. Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude pour l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné et son concours amical.

N° 113. — Sur l'oxydation de l'hexadécylène; par Stanislas LANDA.

(15.7.1928.)

Au cours de notre étude sur la combustion lente des hydrocarbures (1), nous avons été amenés à nous occuper des hydrocarbures non saturés.

(1) S. Landa, *C. R.*, t. 186, p. 589; *Bull. Soc. chim.*, 1928, p. 529.

C'est ainsi que pour l'étude de certaines oléfines à poids moléculaire élevé, nous avons eu à préparer une assez grande quantité d'un des hydrocarbures les plus faciles à obtenir : le cétène.

En cherchant comment cet hydrocarbure se comporte vis-à-vis des agents oxydants, nous avons reconnu qu'il s'oxyde facilement par le permanganate de potassium pour donner surtout de l'acide pentadécylique.

Dans les préparations des acides de poids moléculaires élevés, ceux ayant un nombre pair d'atomes de carbone sont assez faciles à préparer puisqu'ils se trouvent en abondance dans les produits naturels, par contre les acides ayant un nombre impair d'atomes de carbone sont très difficiles à obtenir.

L'aoide pentadécylique a été préparé pour la première fois par Kraft (2). Il l'a obtenu en oxydant la méthylpentadécylcétone par le bichromate de potassium dans l'acide sulfurique dilué.

H. Le Sueur (3) a obtenu cet acide par oxydation de l'aldéhyde pentadécylique à l'aide du permanganate.

Toutefois, comme la préparation de l'aldéhyde pentadécylique est longue, les rendements mauvais, l'oxydation de l'aldéhyde pentadécylique ne peut pas conduire à une préparation pratique de cet acide.

D'ailleurs même le premier mode de préparation n'est guère plus aisé.

A l'aide de la méthode que nous décrivons ci-dessous il est possible de préparer l'acide pentadécylique en une journée et demie à partir d'une matière première courante et bon marché.

Partie expérimentale.

L'*hexadécylène*, dont nous nous sommes servis pour l'oxydation a été préparé à partir du spermaceti par la méthode de Kraft (4). La distillation sèche sous 300-400 mm. Hg, plusieurs rectifications sous 15 mm. Hg et lavage à la soude nous ont donné le cétène qui distillait entre 152-154° sous 13 mm., $D_{15} = 0,7850$, $n_{\alpha}^{9,9°C} = 1,44327$.

45 gr. du cétène hydrogéné en présence de 3 gr. de noir de platine en solution éthérée ont absorbé 4,9 litres d'hydrogène. L'hexadécane résultant de cette hydrogénation fondait à 18° C.

Préparation de l'acide pentadécylique.

Dans un grand ballon contenant du cétène chaud on introduit pàr petites portions et sous forte agitation une solution chaude de permanganate de potassium à 1 0/0. Une partie du cétène demande environ 2 parties de $KMnO^4$. L'oxydation terminée, on laisse refroidir et l'on introduit du gaz sulfureux jusqu'à ce que le contenu du ballon devienne limpide et que l'acide très volumineux se rassemble sur la surface. Ainsi on obtient l'acide brut qu'on purifie

(2) Kraft, *D. ch. G.*, t. 12, p. 1671.
(3) H. Le Sueur, *Journ. Chem. Soc.*, 1905, t. 2, p. 1088.
(4) Kraft, *D. ch. G.*, t. 16, p. 3023.

par l'intermédiaire de son éther-sel. Dans ce but on dissout 1 partie de l'acide brut dans 3 parties d'alcool absolu et l'on introduit du gaz chlorhydrique jusqu'à saturation complète.

Les substances inorganiques qui pourraient être très gênantes pendant la distillation se déposent au fond du ballon et on les enlève par décantation. L'éther-sel est lavé à l'eau chaude jusqu'à disparition complète de la réaction acide. Après déshydratation on distille sous vide. L'éther éthylique de l'acide pentadécylique passe entre 172-174°C sous 15 mm. Hg. Après saponification et acidification on obtient l'acide presque pur. Il suffit de le recristalliser une seule fois.

Puisque cet acide se transforme aisément en éther-sel il est préférable d'employer l'essence ($d = 0,718$) raffinée à l'acide sulfurique fumant au lieu de l'alcool à 70 0/0.

L'acide distille entre 193-195°C sous 13 mm. Hg et fond 52-52°,5C.

L'analyse élémentaire a donné les chiffres suivants :

Subst., 0gr,2089; CO^2, 0gr,5686; H^2O, 0gr,2342. — Calculé pour $C^{15}H^{30}O^2$: C 0/0, 74,30; H 0/0, 12,48. — Trouvé : C 0/0, 74,23; H 0/0, 12,46.

Le titrage par NaOH en présence de phénolphtaléïne :

Subst., 0gr,4112. Consommation de NaOH $n/10$, 16cc,9. — Calculé pour $C^{15}H^{30}O^2$: 16cc,97 $n/10$ NaOH.

En se servant de la méthode de Bouveault (5) il est possible de décomposer d'après le schéma indiqué ci-dessous l'acide pentadécylique en acide laurique.

$$CH^3(CH^2)^{13}CH{=}CH^2 \xrightarrow{KMnO^4} CH^3(CH^2)^{13}CO^2H \xrightarrow{C^2H^5OH}$$

$$CH^3(CH^2)^{13}CO^2C^2H^5 \xrightarrow{Na+C^2H^5OH} CH^3(CH^2)^{13}CH^2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH^3(CH^2)^{12}CH{=}CH^2$$

La réduction de l'éther-sel en alcool ne donne pas de bons rendements, mais la préparation de l'oléfine à partir de l'alcool est facile (6).

(Institut de la technologie des combustibles
à l'Ecole polytechnique tchèque de Prague.)

N° 114. — Etude de quelques constitutions par l'ozone; par René ESCOURROU.

(11.7.1928).

Ayant précédemment étudié (1) la fixation de l'hydrogène sur des substances possédant une ou plusieurs doubles liaisons, il était important de déterminer exactement la place de ces liaisons éthyléniques.

(5) Bouveault, *C. R.*, t. 136, p. 1670.
(6) Dumas et Péligot, *Ann. d. Pharm.*, 1836, p. 291.
(1) R. Escourrou. L'hydrogénation catalytique dans le vide, *Thèse doctorat sc. physiques*, Lyon 1925.

Les méthodes d'oxydation généralement employées autrefois, telles que le mélange chromique ou l'oxydation permanganique, ne conviennent pas dans tous les cas : elles sont brutales et s'accompagnent souvent d'isomérisations; en outre, le rendement en produits d'oxydation est parfois insignifiant et, si l'on se trouve en présence d'un mélange d'isomères, on ne voit pas toujours quelle est la forme principale et, de plus, un isomère peu abondant peut fort bien passer inaperçu. Aussi, avons-nous préféré une méthode beauooup plus douce basée sur l'emploi de l'ozone.

L'étude de ces ozonides nous a souvent révélé la présence d'impuretés ou d'isomères qui accompagnent ordinairement la fraction principale. De même, elle nous a permis de suivre le passage par hydrogénation du géraniol au citronellol.

Pour élucider la constitution de nos méthylhepténols tertiaires, il a fallu remonter à l'étude de la méthylhepténone dont ils dérivent. L'enchaînement de cette méthylhepténone présente une grande importance puisqu'il se retrouve dans la plupart des composés terpéniques aliphatiques; cette cétone est, en effet, le terme intermédiaire sur lequel on s'arrête lorsqu'on dégrade des corps odorants terpéniques en vue de déterminer leur constitution.

Nous avons cherché, M. Grignard et moi, à démontrer l'existence de l'α-méthylhepténone dont la présence avait été précédemment soutenue par Verley.

Nous avons pu réaliser, parfois, la détermination quantitative des produits de destruction par l'eau des ozonides. *Ces dosages qui ne sont pas valables dans tous les cas, et qui peuvent être faussés soit par la présence d'impuretés, soit par l'existence de réactions secondaires, nous ont néanmoins fourni de précieuses indications et nous ont souvent permis d'évaluer les proportions d'isomères en présence.*

Ozoniseur.

Il est constitué par quatre tubes de Berthelot, modifiés par Guntz.

Ils sont suspendus dans des bocaux remplis d'eau, laquelle constitue l'armature extérieure, tandis que l'armature interne est formée par l'eau qui remplit les tubes intérieurs. Ils sont réunis entr'eux ou avec les autres parties de l'appareil au moyen de cuvettes où plongent des tubes en verre. Les joints sont en mercure.

Chaque ozoniseur est relié aux pôles du secondaire d'une bobine dont la longueur d'étincelle atteint 20 cm.

L'oxygène bien desséché par passage dans l'acide sulfurique concentré, puis sur des colonnes de ponce sulfurique, vient, après ozonisation, barboter dans la substance à oxyder, seule, ou en solution chloroformique ou acétique, refroidie par de la glace, puis se rend dans un second tube qui condense les vapeurs entraînées.

Pour les oxydations qualitatives, j'ai opéré, soit sans solvant, soit dans le chloroforme pur officinal. Il ne contient pas d'acétone, néanmoins, il peut renfermer des substances réductrices que l'on

pourrait compter comme produits aldéhydiques, mais en le soumettant à l'action de l'ozone, on voit que ces impuretés ne sont généralement pas susceptibles de fournir du formol.

Cependant, comme l'a remarqué Harries (2), il peut se former de petites quantités d'oxychlorure de carbone à côté de chlore libre, mais, dans notre cas, ceci ne peut nullement modifier la réaction.

Pour les essais qualitatifs, j'ai renoncé à combiner la formation de l'ozonide et sa coupure, en ozonisant en solution aqueuse, pour ne pas avoir à arrêter les produits volatils qui pourraient s'échapper, notamment du formaldéhyde.

Le mode de séparation des fragments de la molécule a naturellement varié suivant les cas.

Pour les ozonides quantitatifs, j'ai utilisé, de préférence, l'acide acétique aqueux comme solvant. Mais j'ai montré que, sous l'action de l'ozone, il donne, lui aussi, un peu de formol, acide formique, et CO^2, causes d'erreur dont il faut tenir compte dans l'établissement des résultats.

Il faut se méfier également de ce que certains hydrocarbures saturés, tels l'hexane normal, peuvent même donner un peu de CH^2O par action de l'ozone, comme l'a montré E. Blair (3).

Remarque sur la recherche qualitative du formol. — Ayant souvent été amené à caractériser le formol, j'ai constaté qu'il fallait ordinairement le rechercher dans l'oxygène qui s'échappe de l'ozoniseur ; un simple barbotage dans l'eau est suffisant pour l'arrêter.

Il résulte de là que la production de formaldéhyde a lieu même en l'absence d'humidité, il faut donc admettre qu'il se forme des peroxydes excessivement instables qui se décomposent par autoxydation aussitôt après avoir pris naissance. C'est par un processus analogue que l'isoeugénol peut être transformé en vanilline, aussi bien par l'ozone que par l'oxygène, et c'est aussi par un mécanisme identique que Wallach (4) a obtenu l'isopropyl héxénone par autoxydation du β-phellandrène :

```
     CH²              CH²-O
     ‖                |   |
     C                C———O                  CO
H²C / \ CH       H²C / \ CH            H²C / \ CH
    |   ‖    →       |   ‖       →         |   ‖      + CH²O
H²C \ / CH       H²C \ / CH            H²C \ / CH
     CH               CH                    CH
     |                |                     |
     C³H⁷             C³H⁷                  C³H⁷
```

(2) *Lieb. Ann.*, 1905, t. 343, p. 340.
(3) *J. Soc. chem. Ind.*, 1924, t. 43, p. 287.
(4) *Lieb. Ann.*, 1905, t. 343, p. 35.

OXYDATIONS QUALITATIVES

Ozonide de la méthylhepténone naturelle.

a) *Méthylhepténone obtenue par hydrolyse du citral* (5). — 10 gr. de méthylhepténone ont été dissous dans 20 cc. de chloroforme sec. Le mélange, refroidi dans la glace, a été soumis 6 heures à l'action d'un courant d'oxygène ozoné. Le chloroforme est en partie entraîné et il reste finalement une huile incolore, visqueuse, qui n'absorbe plus le brome. On la verse dans l'eau glacée; après agitation et plusieurs heures de contact, on décante la couche aqueuse et on la distille. Les premières portions recueillies, traitées par l'iode en solution sodique, donnent un abondant précipité d'iodoforme caractéristique de l'acétone; elles réduisent très faiblement le nitrate d'argent ammoniacal et donnent à peine la réaction du formol avec l'essai à l'acide gallique. Il faut donc attribuer à cette méthylhepténone la formule :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CO{-}CH^3$$

avec seulement une trace d'isomère α.

Si l'on rectifie l'huile séparée par décantation, on isole entre 182 et 185° un liquide légèrement coloré en jaune; c'est de l'aldéhyde lévulique que j'ai caractérisé par la réaction du pyrrol. Il reste dans le ballon un résidu brun, visqueux; à 144-146° sous 12 mm., on peut en séparer un peu d'acide lévulique, qui se prend en masse dans un mélange réfrigérant, puis un liquide bouillant très haut, vraisemblablement un produit de polymérisation de l'aldéhyde.

b) *Méthylhepténone sous-produit de la préparation de la pseudo-ionone.* — Soumise à l'action de l'ozone, cette méthylhepténone donne, en dehors de l'acétone, abondamment du formol, qui est en partie entraîné par le courant d'oxygène et que l'on retrouve, aussi, dans la décomposition par l'eau de l'ozonide; mais il n'est pas possible d'attribuer avec certitude sa formation à la présence de la forme α, car, bien que cette méthylhepténone soit optiquement inactive, elle peut contenir du dipentène (Eb. = 175°), qui fournirait également, dans ces conditions, du formaldéhyde.

c) *Méthylhepténone de l'essence de lémon-grass.* — L'isomère α paraissant, d'après Verley, très sensible à l'action des agents acides ou alcalins, nous l'avons recherché dans la méthylhepténone séparée de l'essence de lémon-grass par simple distillation fractionnée. On peut admettre que l'isomère α, s'il existe, ne s'isomérise pas dans ces conditions.

Après un certain nombre de rectifications, le produit ainsi obtenu

(5) Harries a déjà signalé cette ozonisation comme un moyen de préparer de l'aldéhyde lévulique (*D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 1934), mais il a opéré en milieu aqueux et n'a pas isolé l'ozonide, conditions qui s'accordent mal avec la recherche du formol, que nous poursuivions.

distillait à 60-61° sous 10 mm. Ses constantes étaient les suivantes :

$$n_D^{11} = 1,46195 \qquad d_{10} = 0,8531$$

Mais le calcul de la réfraction moléculaire : trouvé, 40,60 ; calculé, 38,716, décèle des impuretés.

Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = 45°,20'$ lévogyre (dans un tube de 10 cm.).

Bien qu'elle semble donner intégralement une combinaison bisulfitique, la méthylhepténone isolée ainsi du lémon-grass contient des impuretés terpéniques difficiles à enlever (l'activité optique est due vraisemblablement à du limonène, de la variété la pins active).

Ces terpènes, qu'il ne m'a pas été possible de séparer complètement par traitement au bisulfite, possédant un $CH^2 =$ terminal, donneraient, par oxydation à l'ozone, du formol dont la signification serait illusoire.

Malheureusement aussi, la δ dicétone :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

dont la formation aurait été caractéristique du dérivé α, a été à peine étudiée par Harries qui n'a pu l'isoler que difficilement.

Pour tourner la difficulté, nous avons alors condensé cette méthylhepténone avec l'isoamylbromure de magnésium, de façon à former un alcool qui, bouillant beaucoup plus haut, permettrait l'élimination totale des terpènes.

L'isoamylméthylhepténol ainsi préparé n'avait plus la moindre activité optique. Il présentait les constantes suivantes :

$$d_{10} = 0,8565 \qquad n_D^{11} = 1,45947$$

d'où : Réfraction moléculaire : trouvé, 63,24 ; calculé, 63,067.

Son point d'ébullition $Eb_{13} = 120\text{-}122°$, nettement plus bas de deux degrés que celui du triméthyl décénol obtenu avec la méthylhepténone du citral, pouvait laisser supposer l'existence d'un isomère.

Ozonide de l'isoamylméthylhepténol.

Cet alcool résultant de la condensation de la méthylhepténone naturelle du citral avec l'isoamylbromure de magnésium, fut soumis, en solution dans le chloroforme sec, à l'action de l'oxygène ozoné.

L'ozonide fut décomposé par l'eau, d'abord à froid, puis par un chauffage au B.-M. bouillant, et les vapeurs condensées dans un peu d'eau ; celle-ci donnait alors nettement la réaction du formol, réduction de la solution ammoniacale d'oxyde d'argent, recoloration du réactif de Schiff et coloration bleue dans l'essai à l'acide gallique (6), mais contenait, aussi, une forte proportion d'acétone.

(6) L. Rosenthaler, *der Nachweis organischer Verbindungen* (F. Enke. Stuttgart, 1914).

La présence de formaldéhyde prouve donc l'existence de méthylhepténone α dans la méthylhepténone du lémon-grass, mais l'isomère β l'accompagne en quantité prédominante.

Il restait dans l'erleumeyer une huile très légèrement jaune et une couche aqueuse inférieure blanchâtre.

J'ai tenté de rectifier la couche huileuse: portée prudemment à 100°, et alors même que tout chauffage avait cessé, une réaction violente s'est déclarée, suivie aussitôt d'une explosion; le liquide projeté avait une odeur fortement camphrée.

L'isomère α se retrouve plus abondamment dans la méthylhepténone récupérée dans la préparation de la pseudo-ionone. Si l'on réalise sur cette méthylhepténone une condensation magnésienne avec le chlorure de benzyle, de façon à permettre l'élimination totale des terpènes, on retrouve par ozonisation de ce benzyl méthylhepténol, bouillant à 146-147° sous 7 mm., du formol en quantité assez abondante.

Par conséquent, nos méthylhepténols soumis à l'hydrogénation sont, en réalité, des mélanges des isomères α et β, mais la forme β est nettement prédominante.

Ozonide du diméthyl décadiène.

Lorsqu'on hydrogène les méthylhepténols sur le nickel, si l'on opère à la pression ordinaire, ils se déshydratent complètement en donnant des hydrocarbures diéthyléniques qui, dans ces conditions, fixent aussitôt l'hydrogène pour fournir les carbures saturés correspondants.

Pour isoler les hydrocarbures diéthyléniques, nous avons déshydraté les alcools sur l'acide métaphosphorique.

8 gr. de diméthyl décadiène ainsi obtenu à partir du butylméthylhepténol sont soumis, en solution chloroformique, à un courant d'oxygène ozoné pendant 6 heures. Il reste alors un sirop très visqueux, brillant comme du cristal; il possède des propriétés semblables aux autres ozonides, mais il a une odeur très piquante et des propriétés explosives plus marquées. Sa solution dans l'acide acétique ne décolore plus le brome, ce qui montre que les deux doubles liaisous ont réagi avec l'ozone. Le rendement en diozonide serait bien quantitatif si une partie du carbure d'hydrogène n'était entraînée par le courant d'ozone.

L'alcool dont il dérive ayant pour formule :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}(OH){-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH^2}}$$

Nous sommes en présence de trois hypothèses pour le sens de la déshydratation.

L'ozonide est décomposé par un long contact avec l'eau froide; l'huile séparée est troublée par une poudre très fine, blanche.

La couche aqueuse décantée et rectifiée donne, comme premières portions, un liquide sentant nettement le butanal: il réduit la

liqueur de Fehling, ainsi que le nitrate d'argent ammoniacal; il recolore facilement le réactif de Schiff. L'acétone est caractérisée par sa transformation en iodoforme et par son action sur le nitroprussiate de soude (réaction de Legal).

On trouve aussi, mais faiblement, du formol; il peut provenir de la présence d'un peu de diméthyl-2-6 décadiène-1-6, peut-être aussi de ce que la déshydratation se tait pour une faible partie sur le CH^3 en 6.

Si on essaie de rectifier la couche huileuse (7), vers 130°, on constate un noircissement, mais la fraction 100-130° qui passe sans palier, ne donne pas de réaction cétonique et ne semble pas contenir de méthylbutycétone (Eb. = 127°). Au-dessus de 130°, je n'ai rien isolé de bien défini, mais le liquide brun chauffé avec un peu de chlorhydrate d'ammoniaque donne, au contact d'un copeau de sapin imprégné d'acide chlorhydrique, une coloration rose très nette, qui se fonce bientôt pour devenir rouge-carmin intense. Cette formation de pyrrol ne laisse aucun doute sur la présence d'aldéhyde lévulique, que j'ai encore retrouvé en évaporant la solution aqueuse dans le vide et que j'ai caractérisé, par addition d'acétate de phénylhydrazine et d'un acide minéral dilué, à l'état de méthylphényldihydropyridazine, qui, après criatallisation dans l'alcool, fondait vers 195°.

Quant au dialdéhyde malonique, les renseignements que l'on trouve dans la littérature ne permettent nullement de l'identifier.

Il résulte de là, que la déshydratation se fait nettement aux dépens de l'hydrogène du carbone 7, en donnant de l'acétone, du butanal et de l'aldéhyde lévulique, et, si elle n'est pas exclusive, nous pouvons affirmer, en tout cas, qu'elle est prédominante.

L'hydrocarbure répond alors surtout à la formule :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3$$

Ozonide du géraniol.

Le géraniol examiné était du géraniol « pur extra de Java », obtenu en rectifiant le produit commercial ($Eb_{12} = 114-117°$); la fraction principale qui distillait à 114-115° présentait les constantes suivantes :

$$n_D^{11} = 1,47628 \qquad \text{et} \qquad d_{11} = 0,908$$

3 à 4 gr. de ce produit ont été soumis à l'action d'un courant d'oxygène ozoné, jusqu'à saturation par l'ozone.

En décomposant l'ozonide par l'eau, suivant le processus habituel, j'ai trouvé très abondamment de l'acétone et à peine un peu de formol.

(7) Il faut distiller prudemment, car s'il reste un peu d'ozonide non décomposé, il se produit une forte explosion.

L'huile donne très fortement la réaction du pyrrol caractéristique de l'aldéhyde lévulique et dont la présence confirme la place des deux doubles liaisons 2 et 6.

Par conséquent, le géraniol serait bien constitué par un mélange de 2 isomères α et β, ce dernier prédominant, mais en proportions variables suivant l'origine de l'essence; ainsi le géraniol Java serait surtout riche en isomère β.

L'action du permanganate potassique aqueux sur le citronellal avait déjà conduit Tiemann et Schmidt (8) à admettre l'enchaînement : $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! C = C -$ (I).

L'intervention de l'ozone provoque la formation de produits qui indiquent que le citronellal est un mélange de la forme (I) et de l'isomère $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^2 \end{matrix} \!\!\gg\! C -$ (II). La proportion d'acétone, ou de peroxyde d'acétone, et d'acide β-méthyladipique, isolés d'abord comme étant les uniques produits palpables du dédoublement a permis à Harries et Himmelman (9) de conclure à la présence d'environ 40 0/0 de la forme (il).

Il ressort, de même, d'une étude de H. Rupe et A. Jäger (10), que le citronellal est bien un mélange de deux individualités chimiques différentes qui ont la constitution susmentionnée, terpinolénique et limonénique.

Nous avons, en outre, soumis à l'action de l'ozone, en solution aqueuse ou hydroacétique, le citronellol provenant de l'hydrogénation sélective dans le vide du géraniol (11).

On retrouve encore, abondamment entraînée par le courant gazeux, de l'acétone et un peu de formaldéhyde. A la fin de l'ozonisation, alors qu'avec le géraniol tout s'était dissous dans l'acide acétique aqueux, avec le citronellol, au contraire, il reste toujours une huile surnageante : le citronellal n'ayant qu'une double liaison, le produit de coupure de poids moléculaire plus élevé que l'aldéhyde lévulique, est, en effet, dans ces conditions insoluble.

OXYDATIONS QUANTITATIVES

En dosant les produits de destruction par l'eau des ozonides, on peut, dans certains cas, déterminer approximativement le pourcentage des constituants, sans qu'il soit toujours possible d'attribuer aux chiffres trouvés une signification absolue, l'analyse étant parfois très difficile en raison de la complexité des mélanges.

Voici le dispositif que j'ai utilisé :

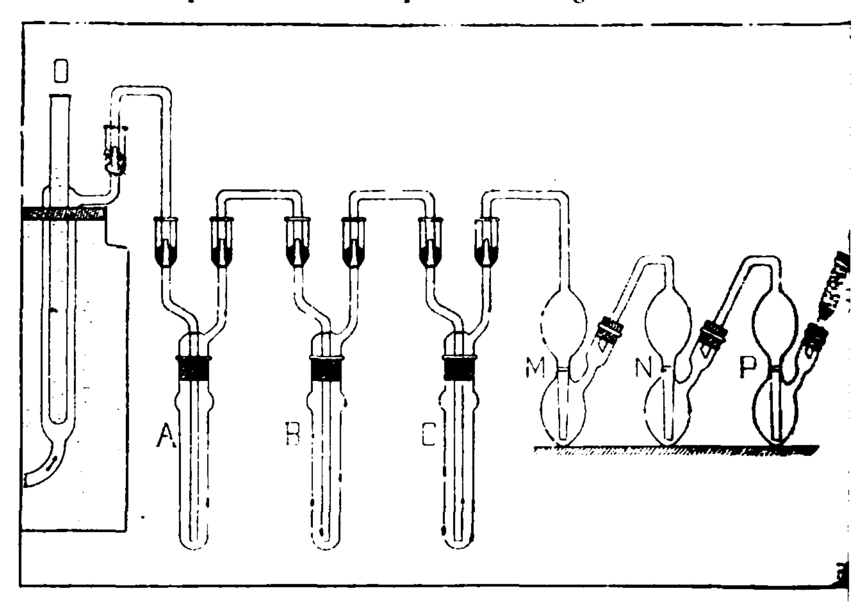
Appareil. — L'oxygène activé, sortant de la dernière branche O de l'ozoniseur, se rend dans :

A. — Tube rodé contenant la substance à étudier (environ 1/100

(8) *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 903.
(9) *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2187.
(10) *Lieb. Ann.*, 1914, t. **402**, p. 149.
(11) R. ESCOURROU, *Thèse Lyon*, 1925; *Parfums de France*, 1925, p. 86 et *Chimie et Industrie*, 1925, p. 519.

de mol.), dissoute dans 5 à 10 cc. d'acide acétique avec environ 30 0/0 d'eau.

B et C. — Tubes rodés renfermant 8 à 10 cc. d'eau destinée à arrêter les produits entraînés par le courant gazeux.



A, B et C sont refroidis par de la glace. L'ozone exclut l'emploi de bouchons : les joints sont réalisés au moyen de rodages ou de cuvettes à mercure.

Le courant gazeux passe ensuite dans trois barboteurs M, N et P, contenant des quantités décroissantes d'une liqueur titrée de baryte. P sert de témoin. Les dosages en retour, par l'acide chlorhydrique titré, se font directement dans les barboteurs, en présence de phénol phtaléine.

S = tube allonge rempli de chaux sodée destinée à empêcher l'action de l'acide carbonique de l'air sur la liqueur contenue en P.

DOSAGES DE LA FORME α $\left(\begin{matrix}CH^3\\CH^2\end{matrix}\right\rangle C-)$

1° *Dans l'isoamylméthylhepténol.*

J'ai effectué l'ozonisation dans l'acide acétique aqueux : dans ces conditions l'acétone est peu entraînée et l'on évite la production de son peroxyde, très volatil, et impossible à rassembler complètement ; grâce à la solubilité de l'acide acétique, l'absorption des produits entraînés avec lui est facile ; mais l'eau oxygénée qui prend naissance attaque l'acide acétique en donnant de l'acide formique puis du CO^2, et c'est alors celui-ci que l'on trouve en excès.

Aussi. est-il nécessaire d'introduire une correction dont on peut déterminer l'ordre de grandeur en soumettant, au préalable, la même quantité d'acide aqueux, seul, à l'action de l'ozone pendant un temps égal à la durée moyenne d'une ozonisation et en recueillant le CO^2 dégagé dans une liqueur de baryte que l'on titre en retour. L'acide formique prenant naissance est presque totalement décomposé puisque on n'en retrouve plus que très peu dans la solution acétique qui, traitée par l'oxyde rouge de Hg, ne fournit qu'une très faible quantité de CO^2.

Pour 10 cc. d'acide acétique et 3 à 4 gr. d'eau utilisés pour dissoudre 1/100 de molécule, la correction ne dépasse généralement pas 6 à 7 0/0 avec la teneur en ozone du courant gazeux employé (12).

Il peut y avoir aussi. dans ces conditions, un peu de formol entraîné, mais ordinairement très peu parce qu'il doit s'oxyder aisément en acide formique. Il est nécessaire pour réduire ces pertes par entraînement de refroidir dans de la glace.

L'ozonide est décomposé par l'eau glacée et on achève la décomposition en chauffant vers 50° avec barbotage d'oxygène. Le CO^2 provenant de la destruction de l'ozonide est recueilli dans l'eau de baryte.

Le produit d'hydrolyse de l'ozonide est distillé à la colonne pour séparer formol et acétone; on enlève par filtration le peroxyde d'acétone qui est entraîné en même temps. L'acide formique reste dans le résidu de la distillation.

Pour le dosage du formol, acétone et acide formique, j'ai opéré comme on l'avait fait précédemment pour le dosage de la forme α dans la méthylhepténone (13) :

Les deux premières liqueurs contiennent du formol et de l'acétone. Pour déterminer le formol généralement en faible quantité, on l'a dosé colorimétriquement par le réactif de Grosse-Bohle (14) (réactif de Schiff additionné de HCl) et on a comparé à des types à teneur connue en formol.

L'acétone a été évaluée par la méthode de Messinger (15) à l'hypoïodite alcalin qui donne la somme formol + acétone.

Quant à l'acide formique encore contenu dans le résidu de la distillation, on le détruit par le procédé de Liebigs (16) (ébullition avec l'oxyde rouge de mercure) et le CO^2 ainsi formé est recueilli dans un barboteur à baryte titrée N/10, d'où l'on déduit l'acide formique correspondant.

Sans donner ici les détails du dosage, j'ai ainsi trouvé dans l'isoamylméthylhepténol 10 à 11 0/0 environ de forme α.

(12) Il est probable que cette correction est encore exagérée, car on peut admettre que, tant que l'ozone trouve une double liaison pour se fixer, il n'y a pas attaque très sensible de l'acide acétique.

(13) Grignard, Dœuvre et Escourrou, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 669.

(14) *Zeit. Unter. Nahr. Genusm.*, 1907, t. 14, p. 89.

(15) *D. ch. G.*, 1888, t. 21. p. 3366.

(16) *Lieb. Ann.*, 1832, t. 3, p. 208; 1836, t. 17, p. 74.

2° Dans le géraniol.

$3^{gr},08$ de géraniol « Java » ajoutés à 10 cc. d'acide acétique et 3 cc. d'eau ont été soumis à l'action de l'ozone dans l'appareil précédemment décrit.

Le volume de CO^2, dégagé pendant l'ozonisation, correspond déjà à environ 10 0/0 de forme α.

Après avoir mélangé les liquides des tubes A, B et C, j'ai étendu à 100 cc. et prélevé 10 cc. pour le dosage de l'acétone (produit d'oxydation de la forme β) que l'on sépare, comme d'habitude, par distillation, mais j'avais au préalable oxydé le formol en présence d'oxyde de Hg par l'eau oxygénée. Dans le distillat, l'acétone est alors précipitée à l'état d'iodoforme au moyen d'un notable excès d'une liqueur titrée d'iode en milieu très alcalin; après une durée de contact exactement déterminée (15 minutes), on titre en retour par l'hyposulfite en suivant rigoureusement les indications de Messinger *(loc. cit.)*.

Le dosage colorimétrique du formol par le réactif de Grosse-Bohle, qui peut, sans doute, convenir lorsqu'on n'a que des traces de formaldéhyde, ne présente aucune précision pour des teneurs supérieures à 5 0/0: même à de grandes dilutions, la couleur évolue trop irrégulièrement, elle est altérée par des impuretés et, en outre, la présence d'un peu d'eau oxygénée retarde beaucoup cette évolution, de telle sorte que la comparaison avec des types préparés à partir de solutions pures de formol est absolument illusoire.

Il vaut mieux oxyder ce formol au moyen d'eau oxygénée et d'oxyde rouge de Hg par un contact suffisant, d'abord à froid: ensuite on diminue l'acidité et on fait bouillir doucement cette liqueur contenant environ dix fois la quantité théorique d'oxyde de mercure; on entraîne le CO^2 formé par un lent courant d'oxygène et on le recueille dans de la baryte titrée $n/10$ (17). On obtient alors la somme formol + acide formique qui importe seule. Je m'étais d'ailleurs spécialement assuré, par un essai préalable, que l'acétone présente dans la liqueur ne venait pas, dans ces conditions, en présence de H^2O^2, donner un peu de CO^2 qui fausserait les résultats. On avait déjà également reconnu que l'acide lévulique ne subit pas ainsi de décomposition appréciable.

J'ai trouvé: Géraniol « Java »: forme α, 22 0/0; forme β, 82 à 83 0/0.

3° Dans le citronellol.

Les différents citronellols obtenus à partir du géraniol « Java » par les divers procédés déjà indiqués (18) ont été examinés.

Les dosages furent conduits de la même façon que pour le géraniol.

(17) Entre le ballon et les barboteurs, il faut intercaler un bon réfrigérant ascendant pour ne pas entraîner des produits acides dans la baryte.

(18) GRIGNARD et ESCOURROU, *Bull.*, 1925, p. 542.

J'ai trouvé :

Citronellol (sur Pt à froid) à la pression ordinaire $t = 20°$: forme α, 18 0/0; forme β, 85-86 0/0.

Citronellol (sur Ni. mouillié) sous pression, $t = 80\text{-}95°$: fraction $Eb_{20} = 116\text{-}118°$; forme α, 17,5 0/0.

Citronellol (sur oxyde de Pt) dans le vide, $t = 130°$: forme α, 15 0/0.

La précision de la méthode n'est pas suffisante pour que l'on puisse établir une différence certaine entre ces trois citronellols.

Il semble bien cependant que, du fait de l'hydrogénation, la proportion de la forme α diminue un peu (dans le géraniol initial forme $\alpha = 22,5$ 0/0). Ceci pourrait être attribué à l'influence du catalyseur. Peut-être, aussi, la température intervient-elle.

Mais on ne peut pas, non plus, faire abstraction d'une autre hypothèse. Nos hydrogénations réalisées sans précautions spéciales peuvent avoir légèrement dépassé la phase citronellol et donné un peu de diméthyloctanol. Si celui-ci se fait de préférence aux dépens de la forme α, nos résultats se trouvent encore expliqués.

DOSAGE DE LA FORME LIMONÈNE DANS LE PRODUIT NATUREL

Après avoir soumis à l'ozonisation 2gr,72 de limonène (1/50 de mol.) (19), refroidi dans la glace, en milieu hydro-acétique (5 cc. $CH^3.CO^2H$ + 2 cc. H^2O), il ne reste plus la moindre couche huileuse surnageante, les produits de destruction par l'eau de l'ozonide sont donc complètement solubles dans l'eau acétique. Mais lorsqu'on dilue le contenu des tubes A, B et C avec H^2O pour étendre à 100 cc. (liqueur E), on constate, néanmoins, l'apparition d'une émulsion blanchâtre, et il se rassemble à la surface une petite quantité d'une substance cireuse blanche (20) dont la proportion augmente avec le temps; il s'agit donc de produits d'oxydation qui se forment au contact de l'eau oxygénée. Cette cire prend naissance abondamment, lorsqu'on soumet le liquide à l'ébullition avec l'oxyde rouge de Hg pour doser l'acide formique.

Pendant l'ozonisation, il s'est dégagé du CO^2, lequel a réagi sur la baryte titrée contenue dans les barboteurs M et N. En dosant ensuite l'alcalinité restante par HCl N/10 (21), on trouve pour CO^2 entraîné = 51 cc.

A 10 cc. de la liqueur E, on ajoute 1 cc. H^2O^2, 2 cc. de KOH 5 0/0

(19) Ses constantes qui ont été indiquées à propos de son hydrogénation sélective sont :

$$Eb_{760} = 175\text{-}176°;\ d_{14} = 0,847;\ n_D^{25} = 1,4717;\ [\alpha]_D^{17} = +116°,1.$$

(20) Cette substance est insoluble dans l'éther et la ligroïne, même à l'ébullition. Elle est un peu soluble à froid dans l'alcool, mais bien davantage à chaud. Cristallisée dans un mélange de ligroïne et d'alcool, elle fournit des lamelles cristallines, incolores, F. 88-90°.

(21) On peut aussi neutraliser la baryte titrée par l'acide chlorhydrique, en présence de phtaléine, puis ajouter à la liqueur un peu de méthylorange et titrer le carbonate.

pour diminuer l'acidité, et un gros excès d'oxyde rouge de mercure. On laisse en contact, à froid, environ une 1/2 h., puis on porte très doucement à ébullition commençante. On a vérifié que, dans ces conditions, la destruction de l'acide formique en CO^2 est totale, c'est pourquoi il vaut mieux ne pas prolonger le chauffage pour éviter l'oxydation trop poussée des autres débris organiques qui pourraient fournir, eux aussi, un peu de CO^2. En observant ces précautions, ce dosage recommencé plusieurs fois a toujours donné en CO^2 un nombre sensiblement constant.

Après refroidissement, on déplace le gaz carbonique par un lent courant d'oxygène que l'on lave successivement dans plusieurs barboteurs à baryte titrée; l'alcalinité du dernier servant de témoin, ne doit pas varier.

On titre en retour et on déduit CO^2 dégagé $= 30^{cc},6$, soit 306 cc. (en multipliant par 10 pour rapporter à $2^{gr},72$ de limonène).

Au total, en comptant le gaz carbonique déjà recueilli pendant l'ozonisation :

$$CO^2 = 54 + 306 = 360 \text{ cc.}$$

Or le volume théorique pour un limonène répondant uniquement à la formule admise serait de 448 cc.

Par conséquent, la proportion de forme limonène dans ce produit n'est que de : $\frac{360}{448} \times 100 = 80$ 0/0 environ.

Ce déficit ne pouvait s'expliquer que par la présence d'une forme isomérique qu'il fallait rechercher.

Si on distille à la colonne la liqueur E contenant, en solution aqueuse étendue, les produits d'oxydation, on constate que les premières portions recueillies renferment très abondamment de l'acétone (iodoforme, réaction de Legal), et si l'on poursuit un peu cette distillation, l'eau condensée ne contient alors plus rien de cétonique (en — CO — CH^3) : il n'y a donc pas entraînement d'un terme plus élevé (22).

Cette acétone caractérise l'enchaînement : $= C{<}^{CH^3}_{CH^3}$. Son dosage, effectué par la méthode de Messinger *(loc. cit.)*, fait apparaître environ 12 0/0 de terpinolène.

Il reste 8 0/0 d'indéterminé, très vraisemblablement de l'α-terpinène qui peut prendre très facilement naissance par isomérisation du terpinolène. J'ai bien pu mettre nettement en évidence, par la réaction du pyrrol (copeau de sapin), une γ-dicétone résultant de l'oxydation, mais sa présence ne saurait constituer un argument sérieux en faveur de l'α-terpinène, puisqu'elle pourrait être aussi bien caractéristique du terpinolène.

On peut être certain, néanmoins, que *le limonène examiné est bien un mélange d'isomères contenant au moins les deux formes limonénique et terpinolénique.*

(Faculté des Sciences de Lyon, Chimie générale.)

(22) Il ne faut pas trop insister, cependant, sinon on risquerait de faire passer des produits incomplets qui absorberaient aussi de l'iode compté alors, à tort, comme ayant réagi sur l'acétone.

N° 115. — L'hydrogénation catalytique sous pression réduite. I. Réduction des méthylhepténols; par René ESCOURROU.

(7.8.1928.)

Au cours de recherches sur les méthylhepténols, alcools tertiaires dérivés de la méthylhepténone naturelle nous avions signalé, M. Grignard et moi (1) une coupure cétonique dans l'hydrogénation de ces alcools sur le platine, et pour certains termes, l'intensité de ce dédoublement était telle qu'elle rendait très difficile leur réduction.

Nous n'étions d'ailleurs pas les seuls à avoir observé ce phénomène de dédoublement sur le platine et, presque dans le même temps, MM. Locquin et Sung (2), dans l'hydrogénation des dialcoyléthinyl carbinols RR'.C(OH)-C≡CH, pour préparer par réduction partielle les alcools éthyléniques correspondants, constataient une scission de la molécule avec régénération de la cétone initiale.

La méthode au noir de platine était donc difficilement applicable et même inefficace pour certains termes de nos méthylhepténols.

Je savais, d'autre part, que la méthode classique au nickel employée par Enklaar (3) pour le diméthyl-2.6-octénol-2.6 :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}(OH){-}CH^2{-}CH^3$$

lui avait donné beaucoup de diméthyloctane à côté du diméthyloctanol cherché. C'est donc que la réduction allait trop loin et en appliquant moi-même la méthode Sabatier et Senderens à l'homologue inférieur, le diméthylhepténol, j'obtins à peu près uniquement le diméthyl-2.6-heptane, hydrocarbure saturé correspondant : l'alcool s'était complètement déshydraté et l'hydrogénation avait porté sur les doubles liaisons.

J'opérai alors dans le vide, dans l'espoir qu'en abaissant la concentration à la surface du catalyseur, j'éviterais, au moins en partie, la déshydratation de ces alcools. Les résultats dépassèrent les espérances et je pus ainsi réaliser l'hydrogénation des méthyl, éthyl et propylméthylhepténols (4) sous un vide de 15-20 mm. vers 100°, sans provoquer la moindre déshydratation, ni de dédoublement cétonique, comme en présence du platine.

Le vide avait, d'ailleurs, été déjà utilisé pour quelques réactions

(1) *C. R.*, 1923, t. 176, p. 1860.
(2) *C. R.*, 1922, t. 174, p. 1551.
(3) *Rec. trav. Chim. Pays-Bas*, 1908, p. 415.
(4) R. Escourrou, Recherches sur la méthylhepténone naturelle. Alcools, diènes, cyclogéranidènes dérivés, thèse de l'Université de Lyon, 1922.

catalytiques, mais plutôt pour faciliter l'opération que pour modifier la nature du phénomène catalytique. Ainsi, Grignard et Courtot (5) n'avaient pu isoler le benzofulvène et ses homologues supérieurs, qu'en réalisant la déshydratation catalytique des benzofulvanols sur l'alumine, sous une pression de 15 à 20 mm. Moureu et Mignonac (6) ont oxydé catalytiquement, sous pression réduite, les alcools peu volatils.

Cependant, dans le cas de l'hydrogénation, l'emploi de la pression réduite paraissait condamné et Brochet (7), lui-même, en 1914, déclare que ce serait une erreur au point de vue de l'hydrogénation considérée en elle-même.

Mais, c'est précisément cette atténuation de l'activité du catalyseur qu'il était intéressant d'utiliser. Ce nouveau procédé offrait, en effet, l'avantage (8) de ne pas provoquer de surchauffe et, par suite, de polymérisations, même pour les termes supérieurs bouillant très haut, puisque la réduction commence déjà à une température légèrement inférieure au point d'ébullition de la substance dans le vide.

Ces recherches qui eurent pour point de départ l'hydrogénation des méthylhepténols, furent ensuite poursuivies pour ma thèse, sur l' « l'hydrogénation catalytique dans le vide » (9) avec l'aide des conseils éclairés et bienveillants de mon vénéré maître, M. Grignard, auquel je suis heureux d'exprimer ici ma respectueuse gratitude.

Appareil. Procédé.

L'appareil primitif était peu perfectionné et des rentrées d'air inévitables mettaient rapidement le catalyseur hors d'usage. Il fut nécessaire pour se mettre à l'abri de toute rentrée d'air, d'opérer dans un appareil en verre complètement soudé et muni de robinets émeri dont on avait, au préalable, éprouvé la parfaite étanchéité.

Cette étude m'a été grandement facilitée par le stage que M. Moureu me permit de faire dans son laboratoire, où, sur ses conseils, je pus me perfectionner dans le travail du verre : qu'il me soit permis de lui présenter ici mes plus sincères remerciements.

Le dispositif adopté est le suivant (*fig.* 1) ; l'appareil comprend

1° Un générateur d'hydrogène;

2° Un purificateur;

3° Un laboratoire à catalyse;

4° Un condenseur.

I. *Générateur.* — L'hydrogène utilisé est de l'hydrogène électrolytique comprimé dans des bombes du commerce dont on règle aisément le débit au moyen d'un détendeur. Il renferme surtout comme impureté, des traces d'oxygène.

(5) *C. R.*, 1915, t. 160, p. 501.
(6) *Bull. Soc. chim.*, 1921, p. 81.
(7) *Bull. Soc. chim.*, 1914, p. 556.
(8) R. Escourrou. L'hydrogénation catalytique sous pression réduite *Chimie et Industrie,* octobre 1925, p. 519 et *Parfums de France*, avril 1925, p. 86.
(9) R. Escourrou, Thèse doctorat d'Etat, Lyon, 1925.

II. *Purificateur.* — Après un barbotage dans une solution de permanganate, les traces d'oxygène sont éliminées par passage dans un tube court contenant un cylindre de toile de cuivre et chauffé au rouge. A la suite se trouve un ballon tubulé qui condense la majeure partie de l'eau entraînée ; sa dessiccation s'achève au travers d'un barboteur à acide sulfurique et de plusieurs tubes renfermant du chlorure de calcium concassé et de la potasse en

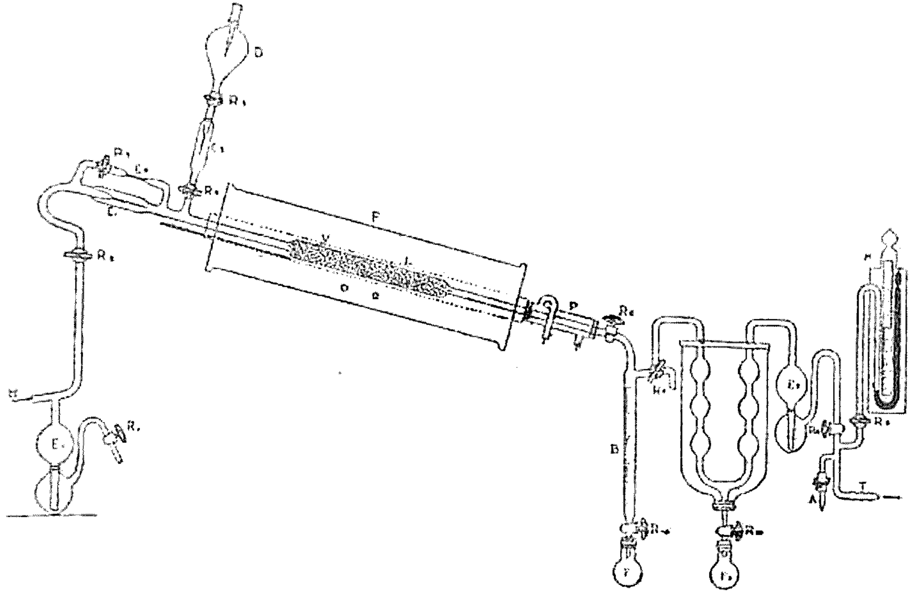


Fig. 1.

pastilles. Tous ces tubes sont soudés entre eux et l'étanchéité de l'appareil est parfaite.

III. *Appareil à catalyse.* — Puis, vient un compte-bulles à huile de vaseline et un autre barboteur E_1, celui-là en dérivation, qui signale les dépressions accidentelles pouvant se produire dans l'appareil en cas d'un débit insuffisant de la bombe (l'huile de vaseline monte alors dans la boule supérieure); il permet, en même temps, de purger le purificateur en ouvrant le robinet R_1, sans faire passer cet hydrogène impur sur le catalyseur.

L'hydrogène est amené dans le tube à catalyse, où l'on fait le vide, au moyen de capillaires : un simple robinet ne permettrait pas, en effet, un réglage suffisant du débit gazeux :

1° Le capillaire C_1, dont la pointe effilée a un diamètre de l'ordre du 1/100 de mm., permet des hydrogénations sous des vides très poussés (de quelques mm.), et peut servir, aussi, pour réaliser des déshydrogénations sur le cuivre, avec un défaut d'hydrogène.

2° Le capillaire C_2, de l'ordre du 1/10 de mm., en dérivation et commandé par le robinet R_3, sert à ajouter un complément d'hydrogène, lorsqu'on opère sous des dépressions moins accentuées, ou même à la pression ordinaire.

La substance contenue dans la boule à brome est introduite,

goutte à goutte, au moyen d'un capillaire C_3 de 1/10 de mm, dont on règle le débit par le système des deux robinets R_4 et R_5. On peut réaliser. ainsi, une addition très précise et régulière, et l'ouverture accidentelle du robinet R_4, qui aurait le grave inconvénient de noyer le catalyseur et de le tuer par rentrée d'air, serait alors compensée par le réglage du robinet R_5.

Le liquide, avant d'être introduit dans la boule à brome, est filtré au moyen d'une allonge convenablement étirée pour arrêter les impuretés solides qui viendraient obstruer le capillaire C_3.

Le laboratoire à catalyse est constitué par un tube d'environ 25 cm. de long, étiré à ses deux extrémités et placé dans la région du four où le chauffage est à peu près uniforme. Il se divise en deux parties :

a) La chambre d'évaporation V, constituée par de la laine de verre tassée ;

b) Le tube à réaction L, dont toute la capacité est remplie par de la ponce nickelée ou platinée.

Le tout est chauffé au moyen du four électrique à une température légèrement inférieure à celle du point d'ébullition de la substance dans le vide employé. Un thermomètre, qui peut coulisser entre le laboratoire et la paroi du four, indique la température Entre 100 et 200°, il faut retrancher 5 à 10° pour avoir la température du catalyseur.

Nous avions préféré, au début, pour avoir une évaporation plus régulière, un tortillon de toile de cuivre à la laine de verre. Mais les perturbations qu'apportait le cuivre par son action déshydrogénante, déjà très manifeste dans le vide à des températures peu élevées, venaient compliquer le phénomène, si bien que nous avons dû renoncer, dans ce cas, à l'emploi du cuivre.

IV. *Appareil à condensation.* — Il comprend :

1° Un petit réfrigérant P qui condense les vapeurs entraînées et évite l'échauffement du robinet R_6 ;

2° Une burette B où se rassemble la majeure partie des produits de la réaction ;

3° Un tube à boules en U disposé au centre d'une cloche tubulée que l'on remplit d'un mélange réfrigérant glace-sel, dans le cas où il se formerait des corps un peu volatils ;

4° Un compte-bulles à huile de vaseline E_2, qui renseigne sur la quantité de gaz qui sortent de la deuxième branche du tube en U, se rendant dans la canalisation de vide.

Il est possible de prélever, à n'importe quel moment, et sans casser le vide, les produits de la réaction. Il suffit de fermer R_6 ; on met alors, au moyen du robinet à 3 voies R_7, en communication avec l'air, à volonté la burette B ou le tube en U, et le liquide est recueilli dans les ballons F_1 ou F_2. L'opération ne demande que quelques secondes, et, en remettant les clefs des robinets dans leur position initiale, on continue l'hydrogénation.

Un manomètre est branché sur la conduite, et l'on règle le vide produit dans l'appareil au moyen du tube effilé A et d'une pince à vis.

Un manomètre différentiel, avec un tube barométrique, placé un

peu plus loin. qui n'est pas indiqué sur la figure, permet la mesure des faibles dépressions (quelques cm. de Hg.).

Toutes les parties de l'appareil sont soudées entre elles. Les fuites qui proviennent des bouchons sont ainsi complètement évitées, et avec des robinets choisis et graissés on peut réaliser des vides excellents, sans craindre la moindre rentrée d'air, condition essentielle pour la longévité du catalyseur.

Des soudures sont faites sur place au chalumeau à main, et le remplacement d'un tube à catalyse par un nouveau ne nécessite que quelques minutes.

Préparation des catalyseurs. — J'ai utilisé, ou bien le nickel réduit, ou l'oxyde de platine monté sur ponce. Ce dernier m'a parfois donné les meilleurs résultats : il est moins altérable et très actif.

La préparation du nickel est trop classique pour insister. Je suis parti de l'hydrate préparé à partir du nitrate par précipitation au moyen d'une solution de soude pure en quantité exactement théorique. La bouillie d'hydrate purifiée a été incorporée à de la ponce très finement granulée, puis séchée à 140° et réduite dans le tube même qui doit servir à la catalyse entre 270-290°, suivant les indications de Brunei (10).

Si l'on veut conserver le catalyseur, ou l'utiliser dans un autre tube, il vaut mieux le laisser refroidir dans un lent courant de CO^2 pour éviter que, plus tard, au contact de l'air, ne se manifestent les propriétés pyrophoriques du métal ; on l'immerge ensuite dans l'alcool.

Il y a souvent intérêt à se servir de ponce granulée aussi finement que possible. J'ai obtenu d'excellents résultats avec de la ponce dont la grosseur des grains dépassait à peine celle d'une tête d'épingle. On l'obtient aisément par concassage de morceaux plus gros. On se débarrasse de la poudre au moyen d'un tamis très fin ; un autre tamis d'un numéro supérieur permet l'élimination des grains de trop gros diamètre.

L'oxyde de platine a été employé, pour la première fois, par Voorhees et Adams (11), en 1922, mais pour des hydrogénations en milieu liquide. J'ai pensé qu'il pourrait être intéressant de généraliser son emploi en système gazeux, en prenant de la ponce finement granulée comme support. Son activité a été dans ces conditions excellente.

Pour le montage sur ponce, l'oxyde préparé suivant la technique indiquée par Voorhes et Adams est mis en suspension dans l'eau ; on ajoute de la ponce très finement granulée et on évapore à siccité au bain-marie. Il est indispensable, pour avoir une bonne répartition de l'oxyde sur la ponce, d'agiter constamment pour éviter que l'oxyde de platine se dépose au fond de la capsule.

Régénération du catalyseur (*Cas d'encrassement*). — J'ai constaté un phénomène d'empoisonnement dû à l'adsorption sélective de

(10) *Ann. chim. Phys.* (8), 1905, p. 205.
(11) *Am. chem. Soc.*, 1922, p. 1397.

certains produits de la réaction qui recouvrent ainsi la surface catalytique.

Dans l'hydrogénation des nitriles, en particulier, cet empoisonnement se fait avec une intensité telle qu'il compromet rapidement la vie du catalyseur, et il était très important d'y remédier.

J'ai réussi, dans certains cas, à régénérer complètement l'oxyde de platine, en provoquant sur sa surface une réaction catalytique avec le poison lui-même. Il suffit de nettoyer le catalyseur à froid par des lavages à l'éther qui enlèvent la majeure partie des goudrons. On termine en brûlant les dernières traces, par passage d'oxygène par sur le catalyseur à 300°, qui devient aussitôt apte à de nouvelles opérations.

Réduction catalytique des méthylhepténols dans le vide.

Comme nous l'avons signalé, lorsqu'on essaie de réduire ces alcools (12) sur le nickel, vers 150°, à la pression ordinaire, ils se déshydratent et donnent, en définitive, les hydrocarbures saturés correspondants que nous décrirons plus loin.

Si on opère sous pression réduite, la déshydratation des alcools est alors évitée et l'hydrogène se fixe normalement sur la liaison éthylénique pour donner les alcools saturés correspondants.

Nous avons constaté, sur les trois premiers termes de nos alcools, que sous un vide de 15 mm. environ, l'hydrogénation commence au-dessous de 90°, qu'elle est déjà très active entre 90 et 100° et que, bien plus, on peut la réaliser à la même température que sous la pression ordinaire, sans provoquer la moindre déshydratation.

Ainsi le diméthylhepténol a été transformé intégralement, à 160-170° sous 14 mm., en diméthyl-2.6-heptanol-6 (à 90-100°, la réduction porte déjà sur les trois quarts). Même vers 300°, dans le vide, la déshydratation de l'alcool n'est que partielle. Le propylméthylhepténol a été parfaitement réduit à 100° sous 15 mm. Le produit ainsi obtenu est identique à celui préparé par la méthode au platine.

Mais il faut remarquer qu'il ne se produit pas ici, de dédoublement cétonique comme en présence du platine, et que, contrairement à ce que l'on aurait pu penser, la vitesse d'hydrogénation est peu ralentie par l'emploi du vide. Elle semble d'ailleurs fonction de la surface du catalyseur que l'on peut augmenter en prenant de la ponce excessivement fine qui ne serait guère utilisable pour opérer à la pression ordinaire.

Notons enfin que la facilité de déshydratation catalytique de nos alcools est bien due à la double liaison, car on peut repasser sur le nickel, à la pression ordinaire et vers 180°, les alcools saturés sans constater la moindre déshydratation.

Les alcools saturés résultant des hydrogénations précédentes sont des liquides incolores, d'odeur agréable mais peu intense ; ils bouillent légèrement au-dessous des alcools éthyléniques corres-

(12) Nous avons décrit le mode d'obtention de ces alcools (*Bull. Soc. chim.*, août 1926, p. 1121).

pondants ; leurs densités et leurs indices sont un peu plus faibles.

On remarque une gradation régulière dans leurs propriétés physiques, au fur et à mesure qu'augmente la condensation en carbone. Ils se déshydratent par chauffage sur l'acide métaphosphorique, et dans les mêmes conditions que les alcools non saturés ; il y a lieu de remarquer cependant que leur déshydratation exige, en général, une action beaucoup plus énergique. Même après un chauffage prolongé, on retrouve encore parfois un peu d'alcool inaltéré. Par contre, il n'y a pas apparition sensible de la réaction de coupure cétonique. Les hydrocarbures monoéthyléniques ainsi formés ont été déjà décrits (13).

Alcools tertiaires saturés.

Diméthyl-2.6-heptanol-6 :

$$(CH^3)_2>CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}C(OH)<(CH^3)_2$$

S'obtient aisément par réduction de l'alcool éthylénique, sur le nickel, à 160-170°, et sous un vide de 14 mm.

C'est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur douce, agréable. Il ne décolore que lentement une solution très étendue de permanganate.

Il bout à 170-172° sous 760 mm.

Analyse. — Matière, 0gr,2111 ; CO^2, 0,5812 ; H^2O, 0,2565. — Trouvé : C 0/0, 75,12 ; H 0/0, 13,50. — Calculé pour $C^9H^{20}O$: C 0/0, 75,00 ; H 0/0, 13,88.

$d_{10\circ5} = 0,8162 \quad n^{10\circ5} = 1,42881 \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 45,41.$ — Calculé : $R_m = 45,050.$

Diméthyl-2.6-octanol-6 :

$$(CH^3)_2>CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}C(OH)(CH^3){-}CH^2{-}CH^3$$

Il a pu être obtenu par réduction dans le vide de l'éthylméthylhepténol.

A la rectification on a un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 84-85° sous 10 mm.

Le rendement atteint 97 0/0.

Analyse. — Matière, 0gr,1202 ; CO^2, 0,3331 ; H^2O, 0,1506. — Trouvé : C 0/0, 75,70 ; H 0/0, 13,94. — Calculé pour $C^{10}H^{22}O$: C 0/0, 75,87 ; H 0/0, 14,01.

Il est identique au tétrahydrolinalol d'Enklaar (14) et semblable

(13) R. Escourrou, *Bull. Soc. chim.*, sept. 1926, p. 1249.
(14) *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1908, p. 415.

aussi au produit obtenu par MM. Barbier et Locquin (15) par action de l'éthylbromure de magnésium sur la méthylisohexylcétone.

Enklaar : $Eb_{14} = 88,5\text{-}89°$, $d_4^{15} = 0,8341$, $n_D^{15} = 1,4372$. J'ai trouvé : $Eb_{10} = 84\text{-}85°$, $d_{11} = 0,8374$, $n_D^{11} = 1,43773$, d'où :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 49.51 \qquad \text{Calculé : } R_m = 49,653$$

Ether acétique. — Afin de mieux caractériser ce décanol, j'ai préparé son éther acétique, en chauffant l'alcool quinze heures, à 160°, avec un excès d'anhydride acétique.

C'est un liquide incolore, d'odeur douce et agréable de fleurs qui bout à 98-100° sous 15 mm.

Analyse. — Matière, 0gr,1021 ; CO^2, 0,2697 ; H^2O, 0,1120. — Trouvé : C 0/0, 72,11 ; H 0/0, 12,19. — Calculé pour $C^{12}H^{24}O^2$: C 0/0, 72,00 ; H 0/0, 12,00.

$d_{12} = 0,861$ $n_D^{12} = 1,42971$ $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 59,97$. — Calculé : $R_m = 59,810$.

Nous avons également obtenu le diméthyl-2.6-octanol-6 par hydrogénation au noir de platine de l'éthylméthylhepténol, mais on constate alors dans une certaine proportion une coupure cétonique. Nous avons opéré sur 30 gr. d'alcool éthylénique dissous dans son poids d'éther anhydre. Volume d'hydrogène absorbé : 4.250 cc. ; volume théorique : 4.307 cc. Poids de noir de Pt : 1 gr. La marche de la réduction est représentée par le graphique (*fig.* 2). Cette courbe qui se rapproche sensiblement d'une droite, montre que dans ce cas, l'absorption est fonction linéaire du temps.

Diméthyl-2.6-nonanol-6 :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

L'opération a pu être conduite vers 100° et sous un vide de 15 mm. Le produit ainsi obtenu était identique à celui préparé par la méthode au platine.

Le liquide condensé est d'odeur fine et agréable. Il ne décolore plus sensiblement une solution très étendue de permanganate.

Il bout à 105-106° sous 16 mm.

Le rendement est de 92 0/0, mais comme l'hydrogénation a porté seulement sur 20 grammes d'alcool, on peut conclure étant donné les pertes inévitables dans le traitement, que le rendement est voisin de la théorie.

Cet alcool saturé repassé sur le nickel, à la pression atmosphérique demeure inaltéré, ce qui met en évidence l'influence de la double liaison, même éloignée : *la saturation augmente la stabilité du carbinol.*

(15) *Ann. chim.*, 1914, t. 2, p. 889.

Les caractéristiques de cette dernière expérience étaient :
Température intérieure du tube à catalyse : 175-185°.
Température des vapeurs entraînées : 140-150° (P. = 742 mm.)
Durée de l'opération : 1 h. 1/4 pour 10 grammes d'alcool.

Analyse. — Matière, 0gr,1777 ; CO^2, 0,5003 ; H^2O, 0,2154. — Trouvé : C 0/0, 76,78 ; H 0/0, 13,47. — Calculé pour $C^{11}H^{24}O$: C 0/0, 76,74 ; H 0/0, 13,95.

$d_{11} = 0,8458$ $n_D^{11} = 1,44917$ $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 54,56$. — Calculé : $R_m = 54,256$.

Diméthyl-2.6-décanol-6 :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH}{\underset{|}{C}}(OH){-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^3$$

A la rectification, l'alcool saturé passe entièrement à 115° sous 14 mm., sans résidu.

C'est un liquide incolore, peu mobile, d'odeur faible mais agréable.

Analyse. — Matière, 0gr,2640 ; CO^2, 0,7502 ; H^2O, 0,3250. — Trouvé : C 0/0, 77,49 ; H 0/0, 13,68. — Calculé pour $C^{12}H^{26}O$: C 0/0, 77,42 ; H 0/0, 13,96.

$d_{11} = 0,8526$ $n_D^{13} = 1,45537$ $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 59,23$. — Calculé . $R_m = 58,859$.

Triméthyl-2.6.9-décanol-6 :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}}(OH){-}CH^2{-}CH^2{-}CH\!<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

L'alcool saturé attendu passe intégralement à 131-133° sous 20 mm. Il se présente comme un liquide incolore, assez visqueux.

Il ne donne plus de coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré et ne décolore pas le permanganate, indice de sa complète saturation.

Analyse. — Matière, 0gr,1614 ; CO^2, 0,4613 ; H^2O, 0,1992. — Trouvé : C 0/0, 77,94 ; H 0/0, 13,70. — Calculé pour $C^{13}H^{28}O$: C 0/0, 78,00 ; H 0/0, 14,00.

Ses constantes physiques sont :

$d_{11} = 0,8444$ $n_D^{11} = 1,45007$ $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 63,65$. — Calculé $R_m = 63,162$.

La réduction de l'isoamylméthylhepténol sur le platine à froid, conduit au même alcool, mais dans ce cas, à la rectification nous avons séparé, en outre, vers 160-170°, une portion qui rectifié à nouvean, bout constamment à 165-166° sous 743 mm. ; $d_{11} = 0,8141$ et $n_D^{10} = 1,41991$. C'est du méthyl-2-heptanol-6 dont les constantes sont identiques à celles du produit obtenu par Clarke (16) en réduisant

(16) *Am. Soc.*, 1909, t. 31, p. 111.

la méthyl-2-heptanone-6 au moyen du sodium en présence d'eau. Le calcul de la réfraction moléculaire et l'analyse le confirment: R_m : trouvé : C 0/0, 40,41 ; H 0/0, 40,447.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2211$; CO^2, 0,5996; H^2O, 0,2686. — Trouvé : C 0/0, 73,99 ; H 0/0, 13,51. — Calculé pour $C^8H^{18}O$: C 0/0, 73,84 ; H 0/0, 13,84.

Dans ce cas aussi, il y a donc eu coupure cétonique, cependant en raison de l'activité du platine, l'hydrogène s'est fixé cette fois sur la liaison éthylénique ainsi que sur la fonction cétone. Malgré cette réaction de coupure l'hydrogénation peut néanmoins se poursuivre parce que l'isopentane qui prend en outre naissance est liquide à la température ordinaire ($Eb_{760} = 30°$). La marche de l'hydrogénation est représentée par la courbe (*fig.* 2). Poids de Pt : $0^{gr},9$. Solvant : éther. Volume théorique d'hydrogène : 2.830 cc. pour 25 gr. d'alcool.

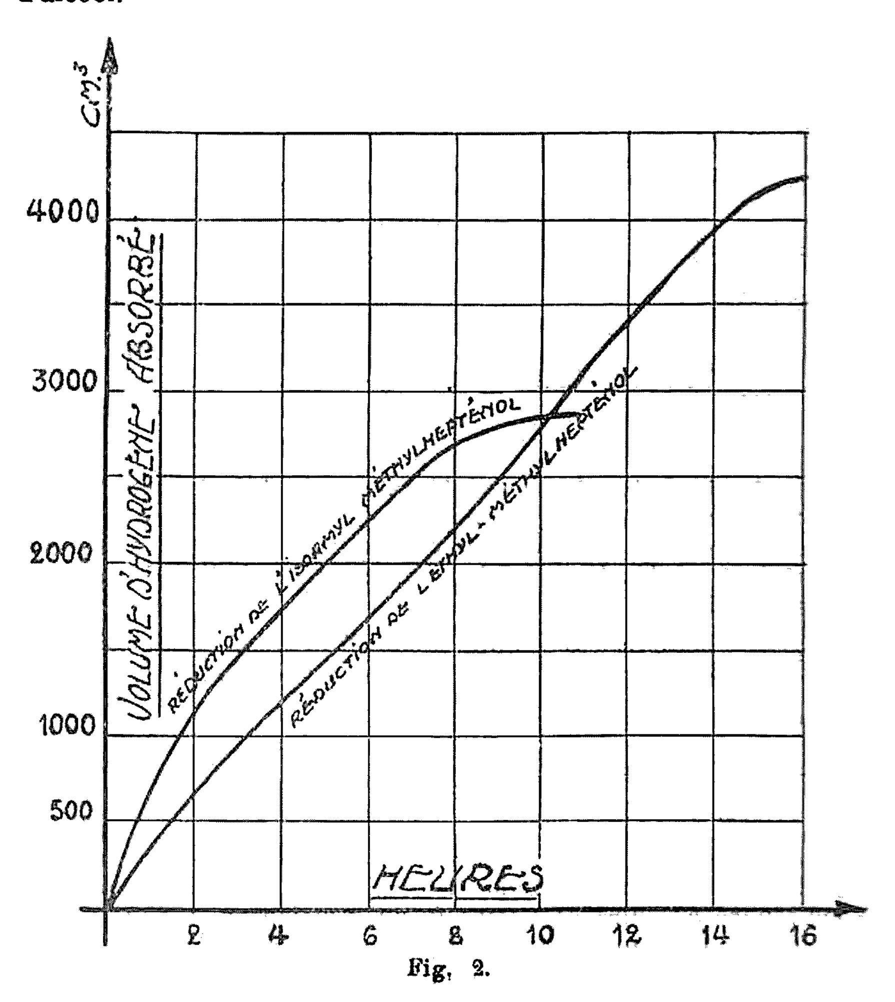


Fig. 2.

Le tableau suivant permettra la comparaison des méthylhepténols tertiaires et de leurs produits d'hydrogénation.

R	Ebullition	Densité	Indice	Rendement pour 100
		R — Méthylhepténols.		
CH^3	77-78°/13 mm. 173-175°/740 —	$d_{10,5} = 0,8564$	$n_D^{10} = 1,45197$	85
C^2H^5	92,5-93°/13 — 197-736° —	$d_{17} = 0,8572$	$n_D^{15} = 1,45658$	82
n-C^3H^7	102-103°/13 —	$d_{11} = 0,8592$	$n_D^{11} = 1,45727$	85
i-C^3H^7	97-98°/12 —	$d_{10} = 0,8717$	$n_D^{10} = 1,46295$	»
n-C^4H^9	95-96°/5 — 119°/12 —	$d_{10,5} = 0,8603$	$n_D^{10} = 1,45997$	65
i-C^5H^{11}	123-124°/14 —	$d_{11} = 0,8566$	$n_D^{10,5} = 1,45657$	70
C^6H^5	144-145°/11 —	$d_{10} = 0,9679$	$n_D^{12,5} = 1,52316$	55
C^6H^5-CH^2	153-154°/10 —	$d_{10,5} = 0,9654$	$n_D^{10} = 1,52632$	45
		R — Méthylheptanols.		
CH^3	170-172°/760 mm.	$d_{10,5} = 0,8162$	$n_D^{10,5} = 1,42831$	Hydrogénation dans le vide sensiblement quantitative. Sur le platine, dédoublement cétonique partiel.
C^2H^5	84-85°/10 —	$d_{11} = 0,8374$	$n_D^{11} = 1,43773$	
n-C^3H^7	105-106°/16 — 205-208°/741 —	$d_{11} = 0,8458$	$n_D^{11} = 1,44917$	
n-C^4H^9	115°/14 —	$d_{11} = 0,8526$	$n_D^{12} = 1,45537$	
i-C^5H^{11}	131-132°/20 —	$d_{11} = 0,8444$	$n_D^{11} = 1,45907$	
C^6H^5-CH^2	155-156°/12 —	$d_{12} = 0,9420$	$n_D^{12} = 1,50389$	

HYDROCARBURES SATURÉS.

Ces hydrocarbures saturés correspondant aux alcools tertiaires que nous venons de décrire ont été également obtenus par réduction des méthylhepténols sur le nickel vers 180-200°, mais en opérant à la pression ordinaire. Dans ces conditions, il y a dans tous les cas déshydratation de l'alcool avec hydrogénation du diène ainsi formé.

Ces hydrocarbures se présentent comme des liquides très fluides, peu odorants ; la saturation des liaisons éthyléniques provoque une diminution marquée de l'odeur.

Leur caractère saturé est mis en évidence par ce fait qu'ils ne fixent plus le brome et ne décolorent plus du tout une solution très diluée de permanganate.

Diméthyl-2.6-heptane ou : Diisobutylméthane.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH \!<\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Si l'on essaie d'hydrogéner le diméthylheptéuol sur la ponce nickelée, vers 175-185°, on recueille un mélange d'eau et d'hydrocarbure ; après décantation, on sèche et on rectifie.

Tout passe à 133-134° sous 740 mm. Il n'y a pas trace d'alcool saturé. L'hydrocarbure purifié par une nouvelle distillation sur le sodium se présente comme un liquide très mobile, incolore, d'odeur faible mais agréable. Même après agitation et long contact avec une solution très étendue de permanganate, il n'y a pas la moindre décoloration. Il ne fixe pas de brome.

Analyse. — Matière, 0gr,1640 ; CO^2, 0,5064 ; H^2O, 0,2310. — Trouvé : C 0/0 84,22 ; H 0/0, 15,66. — Calculé pour C^9H^{20} : C 0/0, 84,37 ; H 0/0, 15,63.

$d_{11} = 0,7209$ $n_D^{10,5} = 1,40672$. Réfraction moléculaire : Trouvé, 43,68 ; calculé, 43,529.

Il est facile de l'identifier avec l'isobutyl-isoamyle obtenu par Wurtz par action du sodium sur un mélange d'iodures d'isoamyle et d'isobutyle (17) ou avec l'hydrocarbure décrit par Skita, Ardan et Krauss (18) et qui se forme, à côté de l'isovalérone et du diisobutylcarbinol, dans l'hydrogénation catalytique de la phorone sur le nickel vers 235°.

Voici d'ailleurs, en regard, les constantes données par ces auteurs, et les miennes :

Skita, Ardan et Krauss : Eb. $= 132\text{-}134°$, $d_{20} = 0,7120$.

Escourrou : $Eb_{740} = 133\text{-}134°$, $d_{11} = 0,7209$, $n_D^{10,5} = 1,40672$.

(17) *Lieb. Ann.*, 1855, t. 96, p. 271.
(18) *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 2940.

Diméthyl-2.6-octane.

```
                                    CH3
CH3\                                |
    >CH-CH2-CH2-CH2-CH-CH2-CH3
CH3/
```

S'obtient aisément par passage du diméthylocténol sur la ponce nickelée, vers 200°.

Nous avons préparé ce même hydrocarbure en réduisant par le platine le diméthyloctène (produit de déshydratation du diméthyloctanol) en solution éthérée ; mais il est nécessaire de choisir un catalyseur d'une grande activité.

C'est un liquide qui distille entièrement à 158-159° sous 750 mm.

Analyse. — Matière, 0gr,0950 ; CO^2, 0,2950 ; H^2O, 0,1316. — Trouvé : C 0/0, 84,71 ; H 0/0, 15,39. — Calculé pour $C^{10}H^{22}$: C 0/0, 84,50 ; H 0/0, 15,50.

$d_{11} = 0{,}7410$ $n_D^{11} = 1{,}41611$. Réfraction moléculaire : Trouvé, 48,10 ; calculé, 48,132.

Il est identique au diméthyloctane obtenu par Enklaar (19) dans l'hydrogénation, en présence du nickel, du géraniol, du linalol ou de l'ocimène. Il est semblable aussi à l'hydrocarbure identifié par Vavon (20) dans la réduction du citral au noir de platine, hydrocarbure que j'ai retrouvé à côté du diméthyloctanol dans l'hydrogénation catalytique du géraniol à l'aide du platine, hydrogénation déjà effectuée par d'autres et en particulier par Willstätter (21).

Triméthyl-2.6.7-octane.

```
                                    CH3
CH3\                                |        /CH3
    >CH-CH2-CH2-CH2-CH-CH<
CH3/                                         \CH3
```

Liquide d'odeur faible, ne décolorant que très lentement une solution très étendue de permanganate.

Les rendements sont peu élevés en raison de la réaction de coupure, intense pour cet alcool.

Ce triméthyloctane, rectifié deux fois sur le sodium, bout à 173-176° sous 752 mm.

$d_{10°5} = 0{,}7637$ $n_D^{10°5} = 1{,}4270$. Réfraction moléculaire : Trouvé : 52,45 ; calculé, 52,735.

(19) *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 2084.
(20) Thèse Doctorat, Paris, 1913, p. 50.
(21) *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 1475.

Diméthyl-2.6-nonane.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH-CH^2-CH^2-CH^2-\underset{}{\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}}H-CH^2-CH^2-CH^3$$

Il se forme par hydrogénation du propylméthylhepténol, ou du diméthyl-2.6-nonène-6 sur le nickel. Je l'ai réalisée à 210°.

Le diméthyl-2.6-nonane se présente comme un liquide mobile incolore, faiblement odorant.

Analyse. — Matière, $0^{gr},1121$; CO^2, 0,3462 ; H^2O, 0,1540. — Trouvé : C 0/0, 84,80 ; H 0/0, 15,28. — Calculé pour $C^{11}H^{24}$: C 0/0, 84,61 H 0/0, 15,39.

$Eb_{745} = 173\text{-}176°$; $n_D^{11} = 1,4214$; $d_{11} = 0,7506$. Réfraction moléculaire : Trouvé, 52,75 ; calculé, 52,735.

Diméthyl-2.6-décane.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH-CH^2-CH^2-CH^2-\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}H-CH^2-CH^2-CH^2-CH^3$$

Le butylméthylhepténol ou le diméthyldécadiène hydrogénés sur le nickel, à 200-205°, conduisent à cet hydrocarbure.

Il bout à 198-190° sous 752 mm.

Très mobile, incolore, à peine odorant.

Analyse. — Matière, $0^{gr},1230$; CO^2, 0,3824 ; H^2O, 0,1678. — Trouvé : C 0/0, 84,79 ; H 0/0, 15,16. — Calculé pour $C^{12}H^{26}$: C 0/0, 84,70 ; H 0/0, 15,30.

$d_{10°5} = 0,7642$ $n_D^{10°5} = 1,42821$. Réfraction moléculaire : Trouvé, 57,26 ; calculé, 57,338.

Triméthyl-2.6.9-décane.

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH-CH^2-CH^2-CH^2-\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}H-CH^2-CH^2-CH < \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

L'alcool isoamylé, hydrogéné sur le nickel, fournit cet hydrocarbure saturé.

Rectifié deux fois sur le sodium, c'est un liquide mobile, presque inodore, qui bout à 206-208° sous 745 mm.

Analyse. — Matière, $0^{gr},1426$; CO^2, 0,4441 ; H^2O, 0,1936. — Trouvé : C 0/0, 84,92 ; H 0/0, 15,08. — Calculé pour $C^{13}H^{28}$: C 0/0, 84,78 H 0/0, 15,22.

$d_{11} = 0,7756$ $n_D^{11} = 1,43362$. Réfraction moléculaire : Trouvé, 61,74 ; calculé, 61,941.

Ainsi donc, alors que les méthodes ordinaires d'hydrogénation appliquées aux méthylhepténols conduisent aux hydrocarbures

saturés ou déterminent le dédoublement de ces alcools, l'emploi du vide, en réduisant l'activité du catalyseur et en soustrayant rapidement les produits de la réaction à l'influence de la température, m'a permis de préparer les alcools saturés correspondants. Ces résultats mettaient déjà en évidence l'intérêt de cette nouvelle technique d'hydrogénation en ouvrant un vaste champ de recherches (22). Cet appareil et cette technique mis au point pour les méthylheptènols, étendus ensuite à d'autres cas, a donné à Grignard et Mingasson (23) d'intéressants résultats dans le cas des chlorures d'acides et des phénols. Si la fixation d'hydrogène est ainsi moins active, elle est en revanche plus sélective.

(Faculté des Sciences de Lyon, Chimie générale).

N° 116. — Action des cétones sur l'iodure mercurique en milieu alcalin; par E. MONTIGNIE.

(29.7.1928.)

L'iodure mercurique en présence d'une solution étendue de potasse se combine aux cétones en donnant un composé jaunâtre se formant à l'ébullition et insoluble dans tous les solvants.

Quand on verse quelques gouttes d'acétone dans un tube à essai contenant HgI^2 et une solution de KOH on constate d'abord que l'iodure mercurique se dissout complètement en donnant une solution faiblement jaune. Si on laisse cette dernière à la température du laboratoire, elle se trouble peu à peu et laisse déposer au bout de 8 jours le même composé que celui obtenu par ébullition du liquide.

Inversement, si dans un tube à essai on met un peu de HgI^2, de l'acétone et qu'on ajoute une solution étendue de potasse on obtient une solution immédiate de l'iodure Cette dernière portée à l'ébullition laisse déposer le composé jaune précédent.

Cette réaction se produit aussi quand on remplace KOH par l'ammoniaque.

Pour obtenir un précipité bien net, j'emploie le mode opératoire suivant :

HgI^2	5 gr.
KOH	1
H^2O	70
Acétone	1

J'agite, tout se dissout. Je fais bouillir 10 à 15 minutes en ayant soin d'agiter de temps en temps. Le précipité dense ainsi formé est recueilli sur un filtre, lavé plusieurs fois à l'eau pour enlever l'iodure de potassium formé. On peut ensuite le sécher à 100-110°

(22) R. Escourrou. L'hydrogénation catalytique dans le vide, thèse sciences physiques, Lyon 1925.
(23) H. Mingasson, thèse de l'Université de Lyon, 1927.

à l'étuve. Le composé obtenu dans ces conditions donne à l'analyse :

Analyse. — Matière, 0gr,449 et 0,3777; HgS, 0gr,3432 et 0gr,287; Hg 0/0, 65,88 et 65,50. — Matière : 0gr,2973 et 0gr,3145; AgI, 0gr,153 et 0gr,163; I 0/0, 27,81 et 28. — Calculé pour $CH^3CO.CHHg^3I^2$: Hg 0/0, 65,93; I 0/0, 28,24.

Le composé a donc pour formule : $CH^3.CO.CHHg^3I^2$.

Il est insoluble dans tous les solvants, se décompose à partir de 180°. A 210°, il devient noir avec un début de volatilisation. A 250°, il est entièrement volatilisé.

Il est très difficilement décomposé par la potasse à 30 0/0 à chaud. Par contre, il est très facilement dédoublé par les acides étendus même à froid. Il se forme dans ces conditions de l'iodure mercurique, un sel mercurique et de l'acétone (caractérisée par la réaction de Lieben à l'iodoforme) :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CHHg^3I^2 + 4HCl + O = HgI^2 + 2HgCl^2 + H^2O + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$$

HCl gazeux ne réagit pas sur le composé alors que HCl humide ou en solution aqueuse donne de suite HgI^2. Si on laisse à l'air le composé traité par HCl gazeux sec on constate la formation progressive de l'iodure mercurique.

L'iodure de potassium enlève de l'iodure mercurique au composé : 1 gr. de $CH^3.CO.CHHg^3I^2$ traité par 40 cc. d'une solution aqueuse de KI à 20 0/0 pendant 1 jour en agitant de temps en temps a perdu 0gr,421 de HgI^2. Or, le composé contient 0gr,498 de HgI^2. On peut donc écrire le composé sous la forme :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}Hg\\ |\\ Hg\end{matrix}\right. . HgI^2$$

La réaction que je décris ici me paraît intéressante parce qu'elle est :

1° Commune à toutes les cétones.

J'ai pu la répéter avec les cétones suivantes; elles donnent toutes un précipité jaune comme dans le cas de l'acétone :

Méthyléthylcétone; essence de rue : (mélange de méthylheptylcétone et méthylnonylcétone); méthylhepténone; acétophénone; benzylacétone; méthylbenzylcétone; benzylidèneacétone (en solut. alcool.); benzophénone (en solut. alcool.); cyclohexanone; camphre (en solut. hydroalcool) ; antipyrine;

2° Spécifique des cétones.

En particulier, les quinones, composés contenant aussi le groupement -CO-, ne donnent pas la réaction.

Avec la quinone $C^6H^4O^2$ en solution aqueuse faible il se produit une coloration jaune brun sale. Avec une solution plus concentrée on obtient un précipité noir.

L'anthraquinone $C^6H^4 \begin{matrix}<CO>\\ <CO>\end{matrix} C^6H^4$ en solution benzénique faiblement concentrée donne une coloration orangée; avec une solution plus concentrée on obtient un précipité jaune sale.

Cette réaction spécifique et très sensible des composés cétoniques pourrait servir à la recherche et au dosage de l'acétone dans l'urine ou au dosage des cétones en général.

Pour une urine sucrée cétonique, il sera nécessaire de distiller après addition de 1/2 cc. de PO^4H^3 officinal pour 100 cc. d'urine (ceci pour éviter l'action réductrice des sucres sur HgI^2 en milieu alcalin). On recueillera 25 cc. de distillat sur lesquels on pourra reproduire la réaction indiquée.

N° 117. — Sur la tautomérie de l'o-nitrobensaldéhyde. II. (1). Réponse aux objections de : Henry Gilmann, Robert Fothergill (2) et F. Arndt (3); par Ioan TANASESCU.

(27.7.1928.)

Dans une note préliminaire (1) on a montré que les anomalies présentées par l'o-nitrobenzaldéhyde (et en géneral par les substances constituées d'une façon analogue) pourraient être expliquées par la simple hypothèse que cette substance est susceptible de réagir sous deux formes tautomères (I et II) :

(I) [cycle benzénique portant C(H)=O et NO_2 en ortho]

(II) [cycle benzénique portant C—OH et N=O reliés par un pont O et une liaison C—N]

En ce qui concerne le mécanisme dynamique de cette tautomérisation, on a précisé qu'il consiste, essentiellement, dans l'oscillation de l'atome de H aldéhydique entre les sphères d'attraction des atomes de C et O.

Il est évident que seulement une représentation électronique pourrait donner l'image réelle de cet équilibre dynamique où les diverses atomes s'influencent réciproquement par des champs de valences partielles.

J'ai essayé d'exprimer cet équilibre à l'aide des formules classiques, en représentant les valences toujours présentes dans l'édifice moléculaire par des traits continus et les forces d'attractions atomiques, qui n'apparaissent que dans des arrangements atomiques bien déterminés, par des traits pointillés.

L'image de cet équilibre dynamique dans l'o-nitrobenzaldéhyde serait donc la suivante (III) :

(1) Voir la note préliminaire, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 1497.
(2) *Journ. Am. Soc.*, 1927, t. 49, p. 2815.
(3) *D. ch. G.*, 1928, t. 61, p. 1125.

(III)

Si les conditions physico-chimiques déterminent un rapprochement de l'atome de H de la sphère d'attraction du C, il résulterait une répartition de valences qu'on exprimerait par la formule classique (I).

Si au contraire, l'atome de H entre dans la sphère d'attraction du O, il en résultera un système qui représenterait la deuxième forme tautomère (II) de l'o-nitrobenzaldéhyde. Cette représentation (III) fait ressortir :

a) La grande mobilité de l'atome de H, cause Initiale de la tautomérisation.

b) La grande tendance à l'auto-oxydation et réduction est provoquée par la position d'un atome de O du groupement $-N{<}^{O}_{O}$ entre les sphères d'attraction des atomes de C et N.

c) La tendance à la formation d'une liaison directe entre les atomes de C et de N qui sont en position ortho.

Quoique cette interprétation, appuyée sur des considérations théoriques couramment admises dans la littérature, et ne faisant appel à aucune hypothèse nouvelle, explique très bien les anomalies physico-chimiques de cette substance, on lui a fait cependant des objections auxquelles je me suis proposé de répondre dans le présent mémoire.

La première objection a été faite par Henry Gilmann et Robert Fothergill (2).

Ces auteurs observent que la présence de l'hydrogène mobile est une propriété générale des hydrocarbures aromatiques nitrés et nitrosés ; ainsi les nitro- et nitrosobenzènes possèdent dans leurs molécules des H mobiles, déterminés quantitativement par la méthode de Zerevitinoff. En outre, ils observent que, si au lieu d'employer l'iodure de méthyle magnésium, on emploie un iodure d'alcoyl-magnésium quelconque, on obtient des résultats plus forts à cause de la formation d'hydrocarbures éthyléniquea. Ils arrivent alors à la conclusion que la présence d'un H mobile dans l'o-nitro-benzaldéhyde ne suffit pas pour prouver sa tautomérisation et ensuite que, si on avait fait les déterminations avec un iodure d'alcoyl-magnésium quelconque, on aurait obtenu des résultats plus forts et par conséquent on serait arrivé à d'autres conclusions.

Pour le moment je me borne à observer que :

a) L'hypothèse de la tautomérie de l'o-nitrobensaldéhyde n'est pas basée *exclusivement* sur la présence d'un H mobile mais que

celle-ci appuie d'une manière inattendue ce point de vue. Dans cet ordre d'idées, je fais observer que la présence des H mobiles dans les molécules nitro- et nitrosobenzéniques, éclaire d'une lumière nouvelle les anomalies physico-chimiques de ces substances (4).

Quant à la formation des hydrocarbures non saturés sous l'action des dérivés organo-magnésiens, il n'en est rien de surprenant, car ces derniers ont été reconnus comme des réducteurs. Ce fait n'a d'ailleurs rien de commun avec mon hypothèse du moment que j'ai fait les déterminations quantitatives exclusivement avec de l'iodure de méthyle magnésium et dans ce cas il ne se dégage que du méthane.

Des réserves plus catégoriques sur la tautomérie de l'*o*-nitrobenzaldéhyde ont été faites par F. Arndt (3).

L'auteur objecte :

1° Que l'*o*-nitrotriphénylméthane (IV) possède aussi un H mobile [mis en évidence par moi-même (5)] quoique dans ce cas — d'après l'opinion de l'auteur — une tautomérisation ne serait pas possible.

En réalité, le comportement photochimique de cette substance nous fait supposer que très probablement il existe aussi dans ce cas un équilibre dynamique qu'on pourrait exprimer schématiquement par la formule (V), où les traits continus et pointillés ont la même signification que dans le cas de l'*o*-nitrobenzaldéhyde :

(IV) (V)

L'explication de la présence d'un H mobile apparaît alors très clairement.

2° Le comportement photochimique de l'o-nitrotriphénylméthane, loin de contredire mon hypothèse, comme l'affirme l'auteur, en est un appui très intéressant.

En effet, si l'atome de H entre dans la sphère d'attraction de l'atome de O, deux cas peuvent arriver :

a) Ou l'atome d'oxygène reste lié à l'atome de N et alors il résulterait une substance de structure *o*-quinoïdique (VI), substance que j'ai isolée et étudiée en faisant l'insolation de l'o-nitrotriphénylméthane (IV) dans un milieu neutre (6).

(4) Sur la question des H mobiles dans les molécules des substances nitrées, je me permettrai de revenir dans un prochain mémoire.

(5) I. Tanasescu, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 39, p. 1443.

(6) I. Tanasescu, *Bull. Soc. chim.*, 1926, t. 39, p. 1443. Voir aussi t. 39, 1926, p. 1718.

(VI)

(VII)

b) Ou bien l'atome de O entre dans la sphère d'attraction du C et alors il résulterait un o-nitrosocarbinol (VII), substance que j'ai aussi isolée et étudiée en faisant l'insolation dans la pyridine (6) :

(VIII)

Si enfin, l'atome de H reste dans la sphère d'attraction du C, la substance correspondrait alors à la formule classique de l'*o*-nitrotriphénylméthane (IV).

Du fait que la *p*-nitrobenzaldéhyde est, elle aussi, soluble dans les alcalis (quoique beaucoup moins que son isomère l'*o*-nitrobenzaldéhyde), l'auteur admet que la solubilité est due à la formation d'hydrates.

Cette hypothèse serait plausible pour expliquer la petite solubilité de la *p*-nitrobenzaldéhyde; mais la solubilité beaucoup plus accentuée de l'o-nitrobenzaldéhyde s'explique mieux en admettant une différence de structure entre ces deux substances.

4° L'auteur fait observer que l'o-nitroacétophénone qui ne peut pas réagir sous une forme tautomère, mène aussi par réduction au C-méthyl-anthranyle.

D'abord, je me permets d'observer que dans la note publiée par moi (1), je n'ai pas affirmé que la formation des anthranyles *par réduction* de l'o-nitrobenzaldéhyde implique nécessairement au préalable une tautomérie, mais tout simplement que « on entrevoit aussi quelques-unes de ses réactions plus compliquées, comme serait par ex. la fréquente apparition d'une liaison directe entre C et N dans cette molécule (et dans d'autres semblables sous *l'influence des réducteurs* (par ex. la formation de l'anthranyle) ».

J'ai voulu accentuer par là tout simplement la tendance à former une liaison entre les atomes de C et N qui sont en position ortho.

En ce qui concerne l'acétophénone, s'il est vrai que cette substance, telle quelle, ne manifeste aucune tendance d'affinité entre ses atomes de C et N, il n'en est pas de même avec les produits qui en résultent sous l'Influence des réducteurs. Il ne serait pas à priori exclus, par ex., que la formation du C-méthyl-anthranyle par réduction de l'*o*-nitro-acétophénone soit précédée par le produit (VIII) comme phase intermédiaire.

Il en est tout autrement lorsqu'il s'agit de la formation des aryl-anthranyles à partir de l'o-nitrobenzaldéhyde et des hydrocarbures aryliques, en présence de SO^4H^2 concentré (7). Dans ce cas la forme tautomère (II) explique très bien le mécanisme de formation de ces substances (8).

Enfin, l'auteur fait observer que si l'o-nitrobenzaldéhyde réagit d'après la formule (II) qui est une C-oxy-benzisoxazolone elle devrait réagir aussi sous la forme (IX) d'une N-oxy-benzisoxazolone

(II) ⇄ (IX)

et par conséquent elle devrait avoir un caractère très acide. J'ai attiré déjà l'attention sur une possibilité de formuler l'*o*-nitrobenzaldéhyde, qui est en même temps en étroite relation génétique avec la formule (II) : (1) c'est-à-dire (X) :

(X)

et qui aussi devrait avoir un caractère acide très prononcé. Or, précisément du fait expérimental que l'o-nitrobenzaldéhyde n'a

(7) A. KLIEGL, *D. ch. G.*, t. 41, p. 1849.
(8) Dans ce mécanisme on supposait comme phase intermédiaire hypothétique, la formation des N-oxo-aryl-anthranyles du type.

Des recherches ultérieures (en collaboration avec Mlle M. Tanasescu) nous ont permis de synthétiser des substances de ce type, dans des conditions absolument analogues et avec des rendements très bons, de sorte qne la formation de ces substances n'est plus une hypothèse, mais une réalité expérimentale.

qu'un caractère acide très faible, il résulte que l'équilibre dynamique de cette substance est déplacé vers la forme (I) et que seulement dans ses réactions chimiques elle se comporte comme si elle avait la formule (II).

(Il n'est pas exclu que, parmi les nombreuses anomalies de cette substance on rencontre aussi des cas qu'on puisse expliquer par l'apparition de l'édifice moléculaire IX ou X. Mais d'après ce que nous avons observé jusqu'à présent, la grande majorité des anomalies s'expliquent très bien en admettant la formule II, qui représenterait, probablement, la configuration électronique la plus stable.)

Quant à la dernière objection, que par l'action du diazométhane sur l'o-nitrobenzaldéhyde, il résulte une substance qui exclue une tautomérie de l'o-nitrobenzaldéhyde, voir la note suivante III.

(Institut de Chimie. Cluj. Roumanie.)

N° 118. — Sur les cyclohexanediols (1er mémoire). Quinites cis et trans. Séparation et propriétés; par L. PALFRAY et B. ROTHSTEIN.

(13.7.1928.)

I. *Historique.*

Des trois cyclohexanediols possibles, à savoir :

CHOH	CHOH	CHOH
CH^2 CHOH	CH^2 CH^2	CH^2 CH^2
CH^2 CH^2	CH^2 CHOH	CH^2 CH^2
CH^2	CH^2	CHOH

le dernier est le plus anciennement connu. Il a été préparé pour la première fois par Ad. Baeyer (1). Ce savant réduisait la cyclohexanedione-1.4 par Hg-Na, en ayant soin de balayer le mélange réactionnel par un courant violent de CO^2, afin d'empêcher le milieu de devenir alcalin. Le produit était traité tel quel par un excès d'anhydride acétique et maintenu à l'ébullition pendant 2 heures. Par distillation on isolait un diacétate : $Eb_{760} = 215–250°$, $Eb_{25} = 145-147°$, qui, par cristallisation fractionnée, se résolvait en deux portions : l'acétate *trans*, moins soluble, F. 102-103°, et l'acétate *cis*, F. 34–36°. En saponifiant ces éthers-sels par la baryte, Baeyer isolait enfin la *quinite trans*, F. 139° et la *quinite cis* F. 100-102° :

(1) Ad. Baeyer, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 1087 et 1840; *Ann. Chem.*, 1894, t. **278**, p. 92.



Quinite trans. Quinite cis.

Le nom de *quinite* fut attribué à ce corps par Baeyer à cause de ses analogies avec le cyclohexanehexol connu depuis longtemps sons le nom d'*inosite* (Scherer, 1850) ou de *phaseomannite* (Vohl, 1856).

Baeyer s'étendit peu sur les propriétés de la quinite.

Willstätter et Lessing (2) entreprirent la séparation immédiate des deux isomères *cis* et *trans* par l'intermédiaire de la dissolution dans l'acétone. D'après eux, par refroidissement de la solution acétonique, préparée à l'ébullition, il y a d'abord séparation complète de l'isomère *trans*, qui est très soluble à chaud et peu soluble à froid. L'isomère *cis* est beaucoup plus soluble, même à froid et, par conséquent, ne se dépose que plus tard et beaucoup plus lentement.

Curtius (3) partit du *diamino-1.4-hexahydrobenzène trans* et, par diazotation, entreprit la préparation de la quinite *trans*. En réalité il obtint si peu de substance qu'il dut renoncer à isoler le corps cherché.

A une époque toute récente, A. Ouspensky (Uspensky) et J. Turine (4) ont répété avec beaucoup de soin la préparation de Baeyer, à partir d'une cyclohexanedione synthétique. Ils ont obtenu et séparé les deux acétates et les ont saponifiés pour isoler les quinites *cis* et *trans* comme Baeyer. Nous n'avons pas eu sous les yeux le mémoire original, mais il est curieux de constater que le *Central Blatt* comme le *Chemical Abstracts*, analysant ce travail, relatent pour la quinite *trans* un point de fusion de 199° au lieu de 139°. Il s'agit sans doute d'une erreur d'impression dans le mémoire original. Par ailleurs il est attribué à la quinite *cis* F. 100-102°, ce qui laisserait croire à un mélange, ainsi qu'on le verra par la suite.

P. Sabatier et A. Mailhe (5), appliquant à l'hydroquinone la célèbre méthode d'hydrogénation Sabatier-Senderens, étudièrent la réduction, par voie catalytique, de ce diphénol-1.4, à la pression ordinaire et à des températures variables. A 200-210°, ils obtinrent ainsi un produit solide, fondant à 140°, qui était la quinite *trans* et un résidu liquide qui, par fractionnement, abandonna d'abord de l'eau, du cyclohexanol et du phénol, puis, à 200-250°, leur fournit la quinite *cis*, fondant à 102°.

(2) R. Willstatter et R. Lessing, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 506.
(3) T. Curtius, *J. prakt. Ch.*, 1915, t. 91, p. 38.
(4) A. Ouspensky et J. Turine, *J. R. Chim. Phys.*, 1920, t. 51, p. 268. Nous citons d'après *Centralblatt*, 1923, t. 3, p. 754 ; *Chemical abstracts*, 1924, t. 18, p. 1484 et *Bull. Soc. chim.*, 1925 [4], t. 38, p. 634.
(5) P. Sabatier et A. Mailhe, *C. R.*, 1908, t. 146, p. 1194 et *Bull. Soc. chim.*, 1908 [4], t. 3, p. 88.

Un peu plus tard (6) les mêmes auteurs déclarent qu'à *température élevée*, c'est toujours un mélange de *cis* et *trans* qui se produit, tandis qu'à basse température on obtient *exclusivement* l'isomère *cis*, caractérisé par son point de fusion 102°.

Dans une nouvelle communication (7) ils renforcent ces conclusions en déclarant que la réduction à t $<$ 130°, dans un courant rapide d'hydrogène, change *totalement* l'hydroquinone en quinite *cis*.

On verra plus loin les raisons qui nous font croire que ces deux savants ont obtenu sous le nom de quinite *cis*, un mélange déjà riche en isomère *trans*.

H. Leroux (8) a repris tout à la fois la préparation d'après Baeyer et la séparation d'après Willstätter et Lessing. Il reproduit également la préparation suivant la technique de Sabatier et Mailhe. Son travail, très minutieux d'ailleurs, n'apporte rien de spécialement nouveau au point de vue qui nous occupe ici.

Enfin, J. Senderens et J. Aboulenc (9) ont effectué de nouveau l'hydrogénation catalytique (Ni, H) de l'hydroquinone. Mais ils ont singulièrement amélioré la méthode en opérant en solution alcoolique et sous une pression de 30 à 35 kos ce qui permet de traiter de grandes masses et avec des rendements excellents. Opérant respectivement à 130° et à 200°, il leur sembla obtenir dans les deux cas un produit identique, mélange de *cis* et *trans*.

Nous verrons par la suite que c'est bien, en effet, un mélange de *cis* et *trans*, que le point de fusion est sensiblement le même, mais que cependant la richesse en isomère *trans* augmente un peu avec la température de préparation.

Ayant eu la bonne fortune d'avoir entre les mains des échantillons importants de quinite préparés respectivement à 130°, 160°, 180° et 200° (10) par le procédé Senderens-Aboulenc, nous y avons trouvé l'occasion cherchée de mettre au point un procédé pratique de séparation des isomères à l'état pur, ce qui nous a permis de préciser l'influence de la température sur la composition du mélange, et d'étudier plus en détail les propriétés des deux isomères et de leurs dérivés.

II. Partie expérimentale.

1. *Séparation des isomères cis et trans.*

Si la cristallisation dans l'acétone était aussi sélective que semble l'indiquer le mémoire de Willstätter et Lessing, la séparation serait

(6) *Bull. Ibid.* p. 508.
(7) *Ibid.*, p. 801.
(8) H. Leroux, *Ann. Chim. Phys.*, 1910 [8], t. 21, p. 542. Notons ici que c'est tout à fait accessoirement que l'auteur aborde l'hydrogénation de l'hydroquinone. Il n'entrait pas dans son sujet de s'y appesantir davantage.
(9) J. B. Senderens et J. Aboulenc, *C. R.*, 1921, t. 173, p. 1365.
(10) Ces échantillons ont été gracieusement mis à notre disposition par les établissements Poulenc, à qui nous désirons présenter ici nos plus vifs remerciements.

très facile à effectuer. Mais ils ne donnent aucun détail opératoire et quand on essaie d'appliquer leur technique on la trouve sujette à de sérieux inconvénients. D'abord la grande volatilité de l'acétone fait varier la concentration au cours de la cristallisation et des transvasements. De plus, la quinite qui se dépose alors adhère très fortement à toutes les parois. On ne peut l'en séparer que par grattage avec un objet dur ce qui retarde d'autant la manipulation. En outre, si, pour effectuer une séparation rapide, on essore à la trompe, il se produit un abaissement de température grâce auquel une certaine quantité de quinite *cis*, jusque-là dissoute, se dépose et se mélange à l'isomère *trans* déjà séparé. Ce n'est qu'après plusieurs cristallisations répétées qu'on arrive à isoler de petites quantités d'isomères purs. Les rendements sont faibles.

Après divers essais nous avons constaté qu'en mélangeant à l'acétone (10 parties en poids) de l'alcool butylique (1 partie en poids) on diminuerait assez la volatilité de l'acétone pour permettre les manipulations de séparation.

Ainsi on traite 10 gr. de quinite par un mélange de 5 gr. d'alcool butylique et 50 gr. d'acétone. On chauffe sur B.-M., dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, jusqu'à dissolution complète. On transvase alors dans une fiole à cristallisation et amorce par quelques cristaux de quinite *trans*. On frotte contre les parois avec une baguette de verre pendant une minute ; ou bouche et laisse au repos pendant 1 heure. Au bout de ce temps on agite le flacon pendant une 1/2 minute. La cristallisation, déjà amorcée, s'accélère ; on abandonne de nouveau au repos pendant 10 minutes. La quinite *trans* qui se trouvait en sursaturation est alors précipitée. On essore. De la quinite *trans* pure reste sur le filtre, le liquide contient en solution l'isomère *cis* et l'excès de *trans*.

Si on abandonne au repos pendant 15 minutes au lieu de 10, le poids d'isomère *trans* isolé augmente. On recueille ainsi du premier coup jusqu'à 25 0/0 du poids initial sous forme de *quinite trans* (F. 139°). Mais il faut bien se garder d'attendre trop longtemps, car l'isomère *cis* commence à se déposer à son tour et l'on obtient dès lors un mélange à point de fusion fortement abaissé.

Le liquide qui a abandonné l'excès de quinite *trans* est alors évaporé. Le résidu solide retient toujours de l'alcool butylique reconnaissable à son odeur. On l'en débarrasse par lavage à l'éther. Le mélange solide, très riche en *cis*, est redissous dans la quantité minimum d'acétone nécessaire à dissoudre ce qui reste de *trans*. Par refroidissement le *cis* cristallise (F. 102°).

Cependant cette technique n'a pas encore paru satisfaisante. L'emploi d'alcool butylique est une complication évidente, car d'une part cet alcool est fortement adsorbé par la quinite, ce qui entraîne une certaine perte et exige un lavage à l'éther. En outre, la séparation de l'acétone et de l'alcool est laborieuse, à cause de leur entraînement mutuel.

Revenant à l'utilisation de l'acétone seule, nous l'avons rendue tout à fait pratique de la façon suivante.

On commence par faire une solution assez concentrée (à 20 0/0 environ) de quinite dans l'acétone ordinaire. Pour cela, on chauffe

à reflux et par un excès d'acétone on assure la dissolution complète. Dans une fiole bien bouchée et refroidie sous un courant d'eau, on provoque une cristallisation troublée. Elle se fait très rapidement. Mais il s'agit d'éviter l'essorage sous pression réduite, à cause de l'évaporation intense qui en résulterait. On sépare donc le précipité au moyen d'une petite essoreuse centrifuge à grande vitesse. Si l'on opère assez tôt, le précipité est constitué uniquement par de la quinite *trans* pure (F. 139°). Le liquide étant abandonné au repos, une nouvelle cristallisation s'amorce et on sépare une deuxième portion qui contient le reste de l'isomère *trans* et une certaine quantité de *cis*. Enfin, chassant l'acétone par distillation on recueille la quinite *cis* pure (F. 102°). La fraction intermédiaire peut évidemment être à son tour traitée de même.

Dans une opération portant sur 100 gr. de quinite préparée à 200°, nous avons ainsi obtenu du premier jet 40 gr. de quinite *trans*, 34 de quinite *cis*, et 15 de mélange.

On remarquera qu'il y a un certain déficit. Il varie de 6 à 10 0/0 et, opérant sur ces quantités, nous n'avons jamais pu l'éviter. Il est dû, pour une part, à ce qui ne peut être détaché des parois, et pour une autre part, aux impuretés qui souillent le produit brut et qui représentent au moins 3 0/0 du poids initial.

C'est ainsi que sur un échantillon de quinite, préparée à 130°, on a prélevé une prise d'essai de 5 gr. Après pulvérisation au mortier d'agate on lave soigneusement à l'éther anhydre, puis essore. La perte de poids est de 0gr,1525 soit 3 0/0 environ. L'éther étant évaporé, il reste une petite quantité d'une matière huileuse jaunâtre, et quelques gouttes d'eau que l'on caractérise nettement par SO^4Cu anhydre.

II. *Propriétés des isomères purs.*

A. *Propriétés générales.* — La quinite est *entraînable* par la vapeur d'eau (Baeyer avait déjà observé qu'on ne peut, sans perte, évaporer ses solutions aqueuses). Malheureusement, à cause de l'extrême solubilité de la quinite dans l'eau, qui sera étudiée plus loin, cette propriété n'est pas utilisable pour la purification.

La quinite est *sublimable*, à température élevée. Il semble bien que la quinite *cis* se sublime plus vite que l'isomère *trans*. En tous cas on obtient par cette voie des cristaux petits, mais très bien formés, et doués des mêmes propriétés que ceux qu'on obtient par dissolution. Notons en passant qu'à l'état liquide la quinite a une viscosité très élevée comme d'ailleurs les glycols, en général, et qu'elle présente à un haut degré le phénomène de *surfusion*.

a) *Points de fusion.* — Dans son premier mémoire, Baeyer avait indiqué comme point de fusion pour la *quinite trans*, 143-145° (11), dans le second, 142-144° (12). Enfin dans le troisième il donne le chiffre de 139° (13). Nous avons vérifié ce résultat : F. 139° (fusion instantanée au bloc Maquenne).

(11-12) *Loc. cit.*, *D. ch. G.*, p. 1038 et 1811.
(13) *Loc. cit.*, *Ann. Chem.*, p. 92.

La quinite *trans* peut être caractérisée par sa *phényluréthane* qui est extrêmement peu soluble dans la plupart des solvants, même dans le benzène ou l'alcool à l'ébullition. Elle n'est guère soluble que dans l'acide acétique bouillant, d'où elle cristallise par refroidissement. Le point de fusion se fixe à 262° (bloc Maquenne).

Analyse (Kjeldahl). — Subst., $0^{gr},1358$; ClH, $n/10$, 7,37, — Trouvé : N 0/0, 7,60. — Calculé pour $C^{20}H^{22}O^{4}N^{2}$: N 0/0, 7,91.

Pour la *quinite cis*, Baeyer donna d'abord F. 89-90°, puis F. 100-102°. Il est fort probable qu'il avait d'abord en main une quinite extraordinairement impure, ainsi qu'on le verra plus loin, à propos du point de fusion des mélanges. Des échantillons, purifiés avec soin, obtenus par des moyens très différents, nous ont donné constamment F. 102 (bloc Maquenne),

La *phényluréthane cis* est déjà assez soluble dans l'alcool bouillant pour pouvoir être séparée par cette voie de la phényluréthane *trans*. Elle est très soluble dans l'acide acétique bouillant. Son point de fusion se fixe à 188° (bloc Maquenne).

Analyse (Kjeldahl). — Subst., $0^{gr},3170$; ClH N/10, 17,57. — Trouvé : N 0/0, 7,76. — Calculé pour $C^{20}H^{22}O^{4}N^{2}$: N 0/0, 7,91.

b) *Cristallisation*. — Nous ne donnerons ici qu'une description sommaire des cristaux des deux isomères purs et de leurs phényluréthanes. Nous la devons à l'obligeante collaboration de notre collègue et ami M. C. Gaudefroy et nous sommes heureux de l'en remercier ici. Une description cristallographique plus détaillée paraîtra dans un autre recueil.

Quinite trans. — Les cristaux obtenus par sublimation ont la forme de baguettes plus ou moins aplaties, présentant une extinction oblique et une biréfringence de signe négatif. L'indice de réfraction de l'huile de cèdre (1.517) est intermédiaire entre les indices extrêmes des cristaux et voisin de l'indice médian n_m.

Quinite cis. — Les cristaux, obtenus par évaporation d'une solution alcoolique ou par sublimation, se présentent sous la forme de longues aiguilles à extinction oblique entre nicols croisés, maclés suivant leur allongement. L'huile de cèdre a un indice (1.517) intermédiaire entre les indices extrêmes des cristaux. L'angle des axes optiques est très grand.

La quinite *cis* est polymorphe. Par solidification après fusion on obtient deux espèces cristallines instables : l'une isotrope (cubique), l'autre uniaxe (quadratique), qui se transforment en quelques minutes en aiguilles tricliniques, identiques à celles qu'on obtient par évaporation.

Phényluréthane de la quinite trans. — Elle se présente à l'état de minces paillettes cristallines, en forme de parallélogrammes dont les côtés font entre eux des angles de 66° et 114° environ. Elles sont caractérisées au point de vue optique par l'angle de 36° qui fait la direction d'extinction (n_p) avec le grand côté, et de 30° avec le petit côté du parallélogramme.

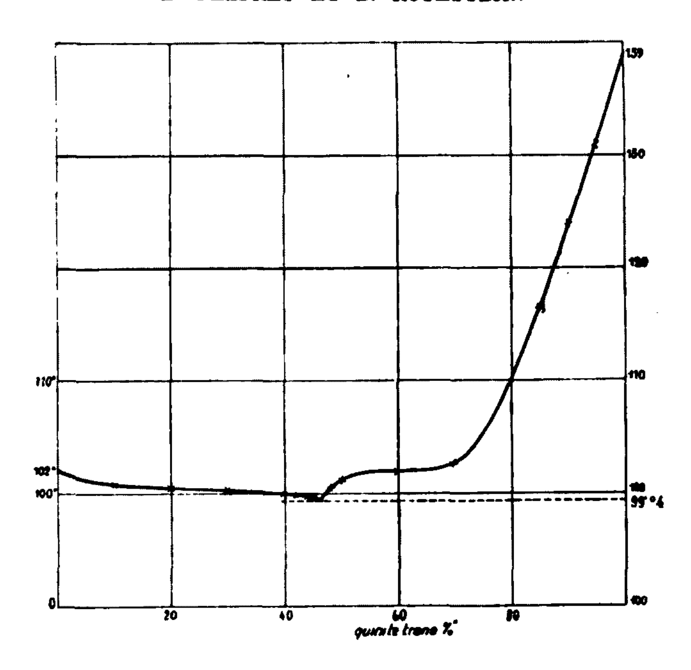
Phényluréthane de la quinite cis. — Cette phényluréthane donne par cristallisation dans l'acide acétique, des flocons qui se résolvent au microscope en baguettes cristallines très fines dont l'extinction est oblique. Fondue entre lamelles de verre, elle cristallise difficilement en sphérolites dont un bon nombre présentent le phénomène de la croix noire entre nicols croisés, et alors les fibres qui composent ces sphérolites présentent un allongement négatif.

B. *Courbe des points de fusion des mélanges d'isomères cis et trans.* — Partant d'isomères purs, nous avons fait systématiquement des mélanges synthétiques, rendus homogènes par broyage au mortier d'agate. Toutes les températures comprises entre 90 et 110° ont été prises avec un thermomètre au 1/10. Le point de fusion n'est net que pour les isomères purs. Pour tout mélange, au contraire, il y a un décalage notable entre le point de fusion commençante et le point de lusion instantanée. Ce décalage manquant de netteté, nous n'avons établi que la courbe des points de fusion instantanée. Les points de fusion ne peuvent pas être pris sur le bain de mercure à cause d'un curieux phénomène d'isomérisation dont l'étude se poursuit. On ne peut même pas les prendre en tube capillaire, car, même après une première fusion, la grande viscosité du liquide l'empêche de se rassembler au fond du capillaire ; il reste parsemé de fines bulles d'air et il est impossible de percevoir nettement soit la fusion, soit la solidification. Tous les points de fusion ont donc été pris au bloc Maquenne.

Le résultat des mesures est exprimé dans le tableau et dans la courbe ci-dessous. Nous avons porté en ordonnées les températures et en abscisses les teneurs en *trans* 0/0. Les points se rangent sur une courbe d'aspect bien inattendu et dont nous ne connaissons pas d'antre exemple. Une anomalie qui se manifestait tout d'abord dans la région 40-50 0/0 nous a obligés à multiplier les mélanges intermédiaires, ce qni nous a révélé l'existence d'un point de rebroussement, correspondant à un minimum F. 99°,4 pour 46 0/0 de *trans*. Un mélange à 60-64 0/0 de *trans* fond à 102° comme l'isomère *cis* pur.

L'examen de cette courbe montre que dans l'intervalle 99°,4-102°, à chaque température correspondent deux mélanges possibles, d'où résulte une ambiguité. Pour la lever, il suffit d'ajouter au mélange une certaine quantité soit d'isomère *cis*, soit d'isomère *trans*, et de voir dans quel sens le nouveau point de fusion se trouve reporté. D'ailleurs la courbe étant très aplatie dans sa première partie correspondant à des proportions de *trans* qui varient de 0 à 60 0/0 elle ne devient sensible que pour les mélanges contenant plus de 60 0/0 d'isomère *trans*.

Les mélanges commerciaux, simplement purifiés à l'éther sec, ont tous un point de fusion voisin de 100°. Pour les analyser on fera une séparation sommaire à l'acétone comme nous l'avons dit plus haut, de façon à isoler une première portion riche en *trans*, une dernière riche en *cis*, et une troisième intermédiaire. Les points de fusion de ces trois portions fournissent un moyen approché, suffisant pour la pratique, de détermination.



Trans 0/0	F.	Trans 0/0	F.	Trans 0/0	F.
0	102°	44	99°7	70	102°7
5	101,6	45	99,6	80	110
10	100,7	46	99,4	85	117
20	100,5	47	99,8	90	124
30	100,3	48	100,4	95	131
40	99,9	50	101,2	100	139
42	99,8	60	101,9		

Nous avons ainsi trouvé, pour les quatre échantillons, les valeurs suivantes :

Quinite	préparée à	130°,	teneur	en trans	......	48–50° 0/0
—	—	160	—	—	......	50–52
—	—	180	—	—	......	51–52,5
—	—	200	—	—	......	53-55

On voit ainsi qu'on ne gagne que peu de chose à élever la température de préparation.

On déduit également de la courbe une interprétation des résultats obtenus par différents auteurs dans la préparation de la quinite par réduction catalytique de l'hydroquinone. Nous ne pensons pas que la quinite ainsi obtenue et fondant aux environs de 102° ait jamais été de la quinite *cis* pure, même en opérant vers 130°,

mais bien un mélange contenant environ 50 0/0 d'isomère *trans* comme nous l'avons indiqué plus haut.

C. *Solubilité.* — La quinite est pratiquement insoluble dans l'éther, ce qui est en rapport avec l'existence des deux fonctions alcool. Elle est peu soluble dans le benzène, le toluène, etc., plus soluble dans le xylène, le chloroforme et surtout dans l'acétone spécialement à l'ébullition. Elle est, en revanche, très soluble dans l'eau.

Solubilité dans l'eau. — Nous avons essayé de trouver la limite de solubilité dans l'eau. Nous espérions y arriver en saturant à chaud un certain poids d'eau, laissant refroidir jusqu'à précipitation et dosant la quinite dissoute. Pratiquement la sursaturation empêche d'obtenir un équilibre défini. Par ailleurs, à la température d'ébullition, l'eau dissout des quantités croissantes de quinite, et forme, comme le saccharose, un sirop qui va s'épaississant sans paraître jamais saturé.

Solubilité dans l'acétone. — C'est là une donnée fort importante en vue de l'extraction. Pour déterminer la solubilité à la température ordinaire, nous sommes partis de l'acétone pure (acétone bisulfitique Poulenc) préalablement agitée pendant 6 heures avec CO^3K^2 anhydre.

Dans deux flacons différents on met alors en contact 25 cc. de cette acétone et, respectivement 10 gr., c'est-à-dire un grand excès de quinite *cis* ou de quinite *trans*.

On agite pendant 6 heures à la machine à secousses. Puis on prélève 1 cc. de chaque échantillon, évapore et pèse le résidu.

Dans une autre expérience on a maintenu l'agitation pendant 10 heures.

Voici les résultats :

Durée d'agitation	Température du prélèvement	Quantité dans 1 cc.		S acétone	
		cis	trans	cis	trans
6 heures...	16°	gr 0,0561	gr 0,0191	$S^{16} = 5,61$	$S^{16} = 1,91$
10 — ...	14	0,0556	0,0186	$S^{14} = 5,56$	$S^{14} = 1,86$

Variation par degré : $\frac{\Delta S}{\Delta t} = 0,025$ dans les deux cas.

$$\frac{S^{14}\ (\text{cis})}{S^{14}\ (\text{trans})} = 2,989 \qquad \frac{S^{16}\ (\text{cis})}{S^{16}\ (\text{trans})} = 2,937$$

Comme on le voit, le rapport des solubilités *cis* : *trans* varie en raison inverse de la température. Quoique faible, la différence de variation montre qu'il y a intérêt, pour la séparation des isomères, à travailler à basse température.

Mais l'acétone pure ne pouvant être utilisée qu'exceptionnelle-

ment, nous avons refait les mêmes déterminations à partir de l'acétone purifiée ordinaire.

Nous avons utilisé pour cela un échantillon d'*acétone purifiée Poulenc*. Il nous a paru illusoire d'en faire un titrage à l'iode puisqu'il aurait fallu diluer à $\frac{0.3}{1000}$; nous avons trouvé plus pratique d'évaluer sa concentration d'après la densité. Nous avons ainsi trouvé $d^{17,5} = 0,797$, ce qui correspond à 971 cc. par litre à 17°,5 et 972 à peine à 15°, soit 3 0/0 d'eau. On peut noter qu'après plusieurs opérations l'acétone récupérée s'est légèrement enrichie en eau, en effet, mesurée alors au densimètre Baudin de précision, elle a donné $d^{14.5} = 0,8025$ ce qui correspond à 950 cc. par litre, soit 5 0/0 d'eau.

Les résultats obtenus avec l'acétone à 3 0/0 d'eau sont les suivants :

Durée d'agitation	Température du prélèvement	Quantité dans 1 cc.		S acétone	
		cis	trans	cis	trans
2 heures...	17°5	gr 0,0591	gr 0,0276	$S^{17,5} = 5,91$	$S^{17,5} = 2,76$
2 — ...	12	0,0510	0,0255	$S^{12} = 5,10$	$S^{12} = 2,55$

Variation par degré : $\frac{\Delta S}{\Delta t}$ (cis) $= 0,147$ $\frac{\Delta S}{\Delta t}$ (trans) $= 0,038$

$$\frac{S^{17.5}(\text{cis})}{S^{17,5}(\text{trans})} = 2,14 \qquad \frac{S^{12}\,(\text{cis})}{S^{12}\,(\text{trans})} = 2,00$$

Donc : 1° en présence d'eau, la solubilité est plus grande ; 2° la variation par degré est plus forte, surtout pour l'isomère *cis*. Ces résultats sont en rapport avec la grande solubilité de la quinite dans l'eau.

En résumé : 1° nous avons réalisé une séparation pratique des isomères purs de la quinite, et caractérisé ces isomères par leurs phényluréthanes ;

2° La connaissance des coefficients de solubilité détermine les quantités de solvant à mettre en œuvre ;

3° Notre courbe des points de fusion fait connaître immédiatement la composition, au moins approchée, d'un mélange proposé ;

4° L'analyse des mélanges industriels permet de fixer les conditions les plus avantageuses pour la préparation.

Des expériences en cours et qui seront très prochainement publiées nous permettront de décrire la préparation et les propriétés d'un certain nombre de dérivés : éthers-sels, dérivés halogénés, etc.

(Laboratoire de Chimie organique
de l'Institut Catholique de Paris).

N° 119. — L'amidofibroïne ; par MM. A. MOREL et P. SISLEY.

(22.7.1928.)

Poursuivant nos recherches sur l'action de l'acide nitreux sur la fibroïne, nous avons étudié l'action des réducteurs sur la fibroïne diazotée dans le but de préparer l'amidofibroïne.

Le protochlorure d'étain acide, ainsi que Victor Flick l'a déjà montré (1), décolore la fibroïne diazotée de même que la laine traitée par l'acide nitreux.

L'hydrosulfite de soude à l'ébullition se comporte de même et doit lui être préféré, car il peut être facilement éliminé par des rinçages convenables.

Les opérations de diazotation et de décomposition par l'hydrosulfite doivent être faites dans l'obscurité.

L'analyse de la soie ainsi traitée, séchée à l'absolu, donne sensiblement la même teneur en azote que pour la fibroïne non traitée: 18,5 0/0 d'azote contre 18,3 pour la fibroïne non traitée.

On peut également préparer l'amidofibroïne à partir de la soie nitrée de Léo Vignon et Sisley, c'est-à-dire la soie traitée par l'acide nitrique nitreux (2). K. Inouye a en effet montré que la réaction xanthoprotéique est le fait de la nitration du noyau tyrosinique. Par hydrolyse de la soie nitrée il a obtenu de la mononitrotyrosine (3).

La teneur en azote de l'amidofibroïne obtenue avec la soie nitrée est encore sensiblement la même que celle de la soie non traitée.

Trouvé : 18,6, 18,7 0/0 d'azote contre 18,3 dans la fibroïne non traitée.

Ce fait est également à rapprocher de l'observation faite par H. J. Waterman et J. Groot qui, après avoir diazoté plusieurs fois la laine et décomposé le diazoïque par l'eau bouillante, ont constaté que la laine ainsi traitée renfermait sensiblement la même teneur en azote que la laine non traitée (4).

Ces résultats s'expliquent très facilement si on se reporte aux expériences directes que nous avons faites avec la tyrosine elle-même.

Ces expériences nous ont en effet montré que l'acide nitreux fixe une chaîne diazoïque en ortho par rapport à l'OH phénolique, en même temps qu'une partie de l'azote aliphatique est éliminée en donnant un dérivé diazoïque de l'acide paraoxyphényllactique.

L'amidofibroïne se différencie essentiellement de la fibroïne par le fait qu'elle se diazote très facilement en quelques minutes, alors que la fixation d'une chaîne diazoïque sur la fibroïne par nitrosation et action de l'acide nitreux sur le dérivé nitrosé est une action très lente et qui demande un excès de réactifs.

(1) *Bull. Soc. chim. de Mulhouse*, 1899, t. 69, p. 221.
(2) *Bull. Soc. chim. de Paris*, (3), 1891, t. 6, p. 898.
(3) *Zeit. f. physiol. Ch.*, 1912, t. 81, p. 80-85.
(4) *Chem. Weekblad*, 1928, Deel 25, n° 2.

Par copulation de l'amidofibroïne diazotée avec les phénols et les amines on obtient les mêmes colorations qu'avec la fibroïne traitée directement par l'acide nitreux.

Les propriétés tinctoriales de l'amidofibroïne ne sont pas modifiées en ce qui concerne l'affinité pour les colorants acides et substantifs. Par contre son affinité pour les colorants basiques est considérablement exaltée.

N° 120. — Sur les proportions de potassium et de sodium contenues dans les algues marines, note de M. Gabriel BERTRAND et Mme M. ROSENBLATT.

(3.8.1928.)

On a longtemps admis que les végétaux terrestres ou d'eau douce contiennent du potassium mais seulement peu ou pas de sodium, tandis que les plantes marines ou de terrains salés renferment, au contraire, à côté de proportions notables de sodium, eu ou même, comme les fucus, d'après Grandeau (1), pas du tout de potassium. Cette manière de voir, née sans doute de la double origine des anciennes industries de la potasse et de la soude et que l'insuffisance de méthodes propres à doser les métaux alcalins ne permettait pas de juger exactement, est en désaccord avec les ésultats des recherches récentes sur la question. Non seulement, n effet, il est prouvé aujourd'hui que le sodium existe chez toutes es plantes, mais il semble que l'idée d'une opposition radicale de omposition chimique entre les espèces suivant l'habitat, terrestre u marin, ne puisse plus être soutenue (2).

Poursuivant ces recherches, nous avons dosé comparativement e potassium et le sodium dans une série d'algues marines. Sauf *Padina pavonia* L. rapportée de Banyuls-sur-Mer, toutes les autres spèces ont été recueillies spécialement pour nous et aussitôt xpédiées par le Laboratoire de Roscoff. Dès leur arrivée, ces lgues ont été séparées par espèces et certaines des espèces divisées n plusieurs lots. Quelques lots ont été essuyés immédiatement vec du papier à flitre; les autres ont d'abord été lavés, une ou lusieurs fois, à l'eau distillée. Ces lavages ont toujours été faits rès rapidement, par agitation modérée dans un grand volume de iquide entièrement renouvelé à chaque lavage.

Notre intention, en opérant ainsi, était d'éliminer les sels contenus dans l'eau de mer mouillant la surface des algues et de nous rendre ompte, au cas où les lavages auraient déterminé une plasmolyse es tissus, de l'importance des changements de composition qui eu eraient résultés.

(1) *Ann. Chim. Phys.* (3), 1863, t. 67, p. 216. Le nom de l'espèce de fucus analysée par l'auteur n'est pas indiqué.

(2) Gabriel BERTRAND et D. J. PERIETZEANU, *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, 41, p. 709 et 1378. — Gabriel BERTRAND et Mme M. ROSENBLATT, *Bull. Soc. chim.* (4), 1928, t. 43, p. 368.

Comme un des buts poursuivis par ces nouvelles recherches était de contrôler l'assertion de Grandeau au sujet de l'absence de potassium dans les fucus, nous avons tenté en outre quelques essais en lavant d'abord les algues avec une solution de chlorure de sodium à 3,5 0/0 (isotonique avec l'eau de mer) et en terminant à l'eau distillée.

Après leur essuyage, les lots ont été subdivisés en portions de 25 gr. que l'on a séchées et analysées (3). La technique des dosages est restée la même que dans les recherches antérieures : après dessiccation à + 100° jusqu'à poids constant, la substance a été carbonisée à la plus basse température possible ; la masse charbonneuse a été lessivée à l'eau distillée et calcinée ; les cendres ont été soumises à un second lessivage ; enfin, les liquides ont été réunis et amenés à 50 cc. Sur 20 cc., correspondant à 10 gr. d'algue fraiche, on a dosé le potassium à l'état de perchlorate et sur 20 autres cc. le sodium à l'état d'acétate triple de Streng.

Le tableau ci-dessous (pages 1135 et 1136) rassemble les chiffres obtenus.

Des expériences rapportées ci-dessus et de quelques-unes de celles qui ont été antérieurement publiées (4), il résulte :

1° Que les algues marines, aussi bien les espèces qui appartiennent réellement au genre *Fucus* que celles qui en sont voisines et que l'on trouve d'ordinaire sur nos côtes, renferment à la fois du potassium et du sodium. L'assertion de Boussingault touchant l'absence de potassium dans les *fucus* ne peut être que le résultat d'une erreur, soit d'impression, soit d'expérience, l'analyse ayant porté, par exemple, sur un échantillon ramassé sur la grève et lavé par les pluies ;

2° Que les algues marines sont inégalement sensibles à l'action de l'eau douce. Les unes, comme *Pelvetia canaliculata*, peuvent supporter une série d'immersions dans ce liquide sans subir de changement appréciable de composition saline, les autres, comme *Padina pavonia*, s'appauvrissent très vite, au contraire. de leurs sels alcalins. Ces variations paraissent d'ailleurs en rapport avec la facilité plus ou moins grande dont jouissent ces espèces de supporter l'émersion et, peut-être même, l'action de la pluie dans l'intervalle des marées ;

3° Qu'il n'y a pas ordinairement chez les algues marines une forte prédominance du sodium sur le potassium. Loin de là, le rapport pondéral K/Na ne s'est montré inférieur, et seulement peu inférieur à l'unité que dans le tiers environ des espèces analysées. Dans les autres, le rapport K/Na a été aussi élevé que chez certaines plantes terrestres, telles que la mauve à feuilles rondes, le grand plantain, le chardon des champs, la scorzonère ou le maïs.

Il est seulement permis de dire qu'un rapport K/Na très élevé (supérieur à 100 et pouvant même dépasser 1000) ne se rencontre

(3) Toutefois dans le cas des derniers échantillons du tableau, où l'on n'avait pas pris le poids des algues fraiches, on a fait porter les analyses sur des échantillons de 2gr,5 de substance desséchée à + 100°.

(4) Gabriel BERTRAND et D. J. PERIETZEANU, *loc. cit.*

		Teneur en sodium et en potassium pour 100 de — matière fraîche	matière sèche	Cendres	Rapport K/Na
Padina pavonia (L.) :					
N° 1, non lavée	Na	0.642	2.54	4.03	1.22
	K	0.782	3.09	4.91	
N° 2, lavée 1 fois à l'eau distillée.	Na	0.135	0.69	1.14	3.33
	K	0.449	2.25	3.79	
N° 3, lavée 2 fois — — .	Na	0.986	0.53	0.94	4.20
	K	0.414	2.21	3.95	
N° 4, lavée 3 fois — — .	Na	0.048	0.26	0.42	3.58
	K	0.171	0.94	1.51	
Pelvetia canaliculata (L.) :					
N° 1, non lavée	Na	1.161	3.46	15.41	0.60
	K	0.698	2.07	9.25	
N° 2, lavée 1 fois à l'eau distillée.	Na	1.122	3.50	15.66	0.59
	K	0.665	2.08	9.27	
N° 3, lavée 2 fois — — .	Na	1.140	3.37	15.88	0.61
	K	0.703	2.04	9.80	
N° 4, lavée 5 fois — — .	Na	1.090	3.39	15.75	0.62
	K	0.679	2.11	9.77	
Ascophyllum nodosum (L.) :					
N° 1, non lavé	Na	1.180	3.98	19.24	0.61
	K	0.687	2.42	11.70	
N° 2, lavé 1 fois à l'eau distillée ..	Na	1.066	3.74	18.80	0.68
	K	0.730	2.56	12.83	
N° 3, lavé 2 fois — — ..	Na	1.090	3.48	18.63	0.59
	K	0.641	2.01	10.95	
N° 4, lavé 5 fois — — ..	Na	1.070	3.42	18.68	0.56
	K	0.604	1.93	10.56	
Fucus serratus (L.) :					
N° 1, non lavé	Na	0.864	3.27	18.59	0.84
	K	0.727	2.79	15.63	
N° 2, lavé 1 fois à l'eau distillée ..	Na	0.690	2.70	16.14	1.09
	K	0.753	2.94	17.61	
N° 3, lavé 2 fois — — ..	Na	0.665	2.60	15.65	1.06
	K	0.702	2.75	16.53	
N° 4, lavé 5 fois — — ..	Na	0.653	2.55	15.36	1.13
	K	0.739	2.89	17.39	

		Teneur en sodium et en potassium pour 100 de			Rapport K/Na
		matière fraîche	matière sèche	Cendres	
Fucus serratus (L) autre récolte :					
N° 1, lavé à l'eau distillée........	Na	»	4.67	20.00	1.05
	K	»	4.92	21.06	
N° 2, lavé au chlorure de sodium et à l'eau distillée............	Na	»	3.59	14.18	1.55
	K	»	5.58	22.02	
Fucus platicarpus (Thuret) :					
N° 1, lavé 1 fois à l'eau distillée..	Na	»	5.09	17.77	0.85
	K	»	4.34	15.18	
N° 2, lavé au chlorure de sodium et à l'eau distillée............	Na	»	3.87	16.09	0.98
	K	»	3.82	15.91	
Fucus vesiculosus (L.) :					
N° 1, lavé à l'eau distillée........	Na	»	3.76	14.87	1.39
	K	»	5.22	20.63	
N° 2, lavé au chlorure de sodium et à l'eau distillée............	Na	»	4.35	15.54	1.16
	K	»	5.05	18.04	
Laminaria flexicaulis (Le Jolis) :					
Lavée 3 fois à l'eau distillée......	Na	»	1.61	13.03	0.95
	K	»	1.53	12.36	
Laminaria saccharina (L.) :					
Lavée 3 fois à l'eau distillée......	Na	»	1.82	12.27	1.39
	K	»	2.54	17.15	
Cystosira fibrosa (Huds.) :					
Lavée 3 fois à l'eau distillée......	Na	»	1.16	2.76	6.81
	K	»	7.89	18.79	
Himanthalia lorea (L.) :					
Lavée 3 fois à l'eau distillée......	Na	»	4.63	13.88	1.7[illegible]
	K	»	8.26	24.77	

que chez les plantes terrestres, et qu'un rapport K/Na inférieur à l'unité n'a encore été constaté que chez certaines espèces d'algues marines;

4° Que les algues plongées dans un milieu liquide où la proportion du potassium est de 28 à 29 fois plus petite que celle du sodium (5) absorbent et retiennent les deux métaux alcalins dans une proportion tout à fait différente, souvent même fortement inversée. C'est ainsi que le rapport K/Na passe de 0,035 environ dans la mer à près de 1 ou à plus de 1 dans la plupart des espèces, monte à 10 dans *Ulva lactuca* L. et atteint même 78 dans *Rhodymenia palmata* L. Etant donnée la structure des algues, dépourvues de vaisseaux conducteurs et absorbant sans doute les sels par toute leur surface, il est évident que cette sélection relative ne tient pas seulement à l'inégale mobilité du potassium et du sodium dans les solutions. Un autre phénomène, au moins, dont l'importance apparaît ici considérable, devra être mis en lumière pour que l'on ait une explication satisfaisante de la remarquable capacité d'accumulation du potassium par la matière végétale.

N° 121. — Recherches physico-chimiques sur la sucrase (saccharase); par M. E. CANALS et Mlle P. GOMBERT.

(24.6.1928.)

Il y a déjà quelques années, l'un de nous indiquait dans une série de notes (1), que la sucrase, quelle que soit son origine, renferme toujours du magnésium et du phosphore en proportions notables, alors que les autres éléments minéraux peuvent faire défaut ou n'exister qu'à l'état de traces. Le magnésium total de la poudre diastasique soluble, est en partie dialysable et la perte du magnésium cristalloïde a pour conséquence l'exaltation du pouvoir hydrolysant de la sucrase. Or la précipitation par l'alcool de la solution de sucrase, tout en faisant perdre au produit une quantité à peu près identique de magnésium, entraîne une diminution du pouvoir hydrolysant. Contrairement à ce que pensait Tribot (2), il n'existe donc pas de relation précise entre la teneur totale en magnésium d'une sucrase soluble et son pouvoir diastasique.

Afin de bien nous rendre compte d'abord de l'importance du rôle du magnésium dans le pouvoir diastasique de la sucrase, ensuite de mieux connaître l'état sous lequel peut se trouver cet élément dans cette diastase, nous avons établi deux séries de recherches : 1° Recherches classiques de précipitation par l'alcool des éléments minéraux telles qu'elles ont été conçues par G. Bertrand pour la laccase et utilisées depuis par de nombreux auteurs ; 2° essais de transport électrique du magnésium de la sucrase.

(5) D'après les analyses de J. J. Th. SCHLŒSING, *C. R.*, 1906, t. 142, p. 320.

(1) E. CANALS, *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 921 ; (4), 1922, t. 31, p. 1333 ; (4), 1924, t. 35, p. 213

(2) J. TRIBOT, *C. R.*, 1908 t. 147, p. 706.

La sucrase que nous avons utilisée pour ces recherches (3) était préparée par les Etablissements Byla, ne pouvant pas la préparer nous-mêmes en quantité suffisante dans notre laboratoire. Elle était conservée à l'obscurité dans des flacons munis de bouchons desséchants.

I. — Précipitation par l'alcool.

Nous faisions une solution diastasique en mettant 2 gr. de sucrase dans 45 cc. environ d'eau bidistillée et additionnant de 2 cc. de toluène. Cette solution portée dans une étuve réglée à 37° pendant 24 heures était ensuite filtrée, complétée à 50 cc. avec de l'eau bidistillée, et ces 50 cc. divisés en deux parts que nous appellerons pour plus de commodité A et B.

1° Les 25 cc. de solution *A* étaient portés à 100 cc. avec de l'eau bidistillée ce qui en somme permettait d'obtenir une solution de sucrase A non précipitée, à 1 0/0, que nous faisions agir dans la proportion de 1 cc. pour 25 cc. d'une solution de saccharose à 10 0/0 et à divers pH_+.

A cet effet, nous disposions des petits ballons numérotés de 1 à 4, renfermant chacun :

N° 1 .... 50 cc. sol. saccharose + 2 cc. sol. sucrase A + 6 cc. eau distillée

N° 2 .... 50 cc. sol. saccharose + 2 cc. sol. sucrase A + 4 cc. HCl $n/200$ + 2 cc. eau distillée

N° 3 .... 50 cc. sol. saccharose + 2 cc. sol sucrase A + 5 cc. HCl $n/200$ + 1 cc. eau distillée

N° 4 .... 50 cc. sol. saccharose + 2 cc. sol. sucrase A + 6 cc. eau distillée

Nous prélevions 10 cc. dans chacun de ces ballons pour prendre le pH_+ et 20 cc. pour déterminer la rotation initiale (4). Les 20 cc. restant étaient portés aussitôt après dans une étuve réglée à 37° pendant 1 h. exactement. A la sortie de l'étuve, nous ajoutions X gouttes de solution de CO^3Na^2 dans chaque ballon et après un séjour de 15 minutes au minimum des liquides dans la salle du polarimètre pour les amener à la température de cette salle, nous prenions les rotations finales.

Une première série d'expériences nous a donné les résultats résumés dans le tableau ci-dessous.

2° D'autre part, les 25 cc. de solution B étaient additionnés de 25 à 30 cc. d'alcool à 95° et le précipité de sucrase centrifugé. Après décantation de l'alcool surnageant, nous séchions le culot à l'étuve à 37° sur un verre de montre préalablement taré et à l'abri de la lumière.

(3) Par précipitation de l'autolysat de la levure de bière.

(4) Ces 20 cc. étaient additionnés de X gouttes de solution saturée de CO^3Na^2,

		pH	Pouvoir diastasique — 1 heure étuve 37°		
			Rot. initiale	Rot. finale	Saccharose 0/0 hydrolysé
Solution diastasique mère Mg = 7mgr,8 par gr.	N° 1.	6,85	12° 10′	7° 20′	2,06
	— 2.	4,55	11 44	3 30	4,56
	— 3	3,95	11 30	3	4,71
	— 4.	3,7	11 10	2 40	4,71

Le produit sec était dissous dans une quantité suffisante d'eau pour avoir une solution de sucrase précipitée à 1 0/0. Nous avons ainsi obtenu 0gr,295 de sucrase précipitée. Nous avons prélevé alors la moitié de cette quantité de sucrase, c'est-à-dire 0gr,197 (conservant l'autre moitié pour des déterminations ultérieures) et nous y avons ajouté 19cc,7 d'eau bidistillée ainsi que 1 cc. de toluène. Cette solution portée dans l'étuve à 37° pendant 24 h. était ensuite filtrée et mise à agir à la dose de 2 cc. sur 50 cc. de la même solution de saccharose à 10 0/0 comme précédemment.

Prenant une nouvelle série de 4 petits ballons, nous avons mis comme dans le cas de la sucrase non précipitée :

N° 1 .... 50 cc. sol. saccharose + 2 cc. sol. sucrase B + 6 cc. eau distillée

N° 2 .... 50 cc. sol. saccharose + 2 cc. sol. sucrase B + 4 cc. HCl $n/200$ + 2 cc. eau distillée

N° 3 .... 50 cc. sol. saccharose + 2 cc. sol. sucrase B + 5 cc. HCl $n/200$ + 1 cc. eau distillée

N° 4 .... 50 cc. sol. saccharose + 2 cc. sol. sucrase B + 6 cc. eau distillée

Les résultats obtenus ont alors été les suivants :

		pH	Pouvoir diastasique — 1 heure étuve 37°		
			Rot. initiale	Rot. finale	Saccharose 0/0 hydrolysé
Solution diastasique avec sucrase précipitée Mg = 6 mgr. par gr.	N° 1.	7	12° 48′	9° 54′	1,63
	— 2.	6	11 40	7 42	2,23
	— 3.	3,9	11 20	6 40	2,72
	— 4.	3,6	11 4	6 10	2,74

Donc la précipitation par l'alcool fait perdre à la sucrase une partie de son activité diastasique.

Voyons maintenant l'action d'un sel de magnésium ajoutée à la sucrase précipitée.

Nous avons utilisé à cet effet une solution de sulfate de magnésium telle que 1 cc. correspond à 1 mmgr. de magnésium. Nous avons ajouté cette solution magnésienne à la sucrase précipitée dont nous venions de constater la perte d'activité par précipitation. Dans le cas présent il fallait restituer à l'invertine 2 mmgr. d'ion magnésium environ par gramme. A $0^{gr},197$ de sucrase précipitée réservés dans l'opération précédente, nous devions donc ajouter : $0,197 \times 0,002 = 0^{gr},00039$, soit $0^{mgr},39$ de Mg qui étaient contenus dans $0^{cc},4$ de notre solution magnésienne. En mettant de l'eau en quantité suffisante pour avoir $19^{cc},7$ de liqueur, nous avons obtenu une solution de sucrase à 1 0/0 qui, dans les conditions identiques aux précédentes (5) nous a fourni les résultats ci-dessous :

		pH_+	Pouvoir diastasique — 1 heure étuve 35°		
			Rot. initiale	Rot. finale	Saccharose 0/0 hydrolysé
Solution diastasique	N° 1.	7,1	13°36′	11°20′	1,26
avec sucrase précipitée	— 2.	5,8	12 28	7	3,05
+ Mg (à l'état SO^4Mg)	— 3.	5,2	12 10	6 30	3,16
Mg = 6 + 2 mgr.	— 4.	4,4	11 54	6 20	3,11

Comparons ce dernier tableau au tableau précédent et nous constaterons que même à des pH_+ divers la sucrase précipitée enrichie en ions Mg, possède un pouvoir hydrolysant plus élevé que la sucrase précipitée témoin.

Donc le magnésium, même à l'état minéral, est capable de faire récupérer à l'invertine une partie de l'activité perdue par précipitation alcoolique.

Plusieurs séries d'expériences, toutes conduites de la même façon ont donné des résultats analogues, comme le tableau suivant permet de le constater :

Conclusions.

La méthode classique de précipitation par l'alcool nous permet donc de constater que la précipitation fait perdre à la sucrase une certaine proportion de magnésium. De ce fait, l'activité diastasique

(5) SO^4Mg ne fait pas varier le pH_+ de la solution diastasique.

		pH_+	Rot. initiale	Rot. finale	Saccharose 0/0 hydrolysé
Sucrase non précipitée.	N° 1....	6,4	12°30′	8°50′	1,96
	— 2....	4,05	11 30	3 6	4,70
	— 3....	3,8	11 16	2 58	4,64
	— 4....	3,65	10 50	3 10	4,84
Sucrase précipitée.	N° 1....	7	12°30′	11°50′	0,36
	— 2....	4,4	11 30	9 50	0,92
	— 3....	3,8	11 22	9 20	1,13
	— 4....	3,7	11 10	9 10	1,11
Sucrase précipitée + Mg.	N° 1....	7,1	12°30′	11°40′	0,48
	— 2....	4,2	11 40	9 10	1,39
	— 3....	3,8	11 20	8 30	1,60
	— 4....	3,7	11 10	8 40	1,39

du produit est notablement diminuée, que l'on opère dans des milieux de réaction voisine de la neutralité ou à des pH_+ acides. L'adjonction d'ions magnésium (à l'état de sulfate) faisant récupérer à la diastase, à diverses concentrations en ions H^+, une partie de son activité hydrolysante, nous pouvons dire que le magnésium entre probablement pour une large part dans l'action fermentaire de la sucrase.

II. — Transport de l'ion magnésium de la sucrase.

Nous avons dit au début, que la précipitation par l'alcool aussi bien que la dialyse des solutions de sucrase pouvaient faire perdre au ferment soluble à peu près la même quantité de magnésium, mais tandis que la dialyse exalte l'activité de la diastase, la précipitation par l'alcool au contraire la diminue.

Le magnésium non dialysable de la sucrase paraît donc être seul à intervenir dans l'action fermentaire.

Si le magnésium est vraiment l'élément minéral actif dans la diastase, il doit être transporté électriquement avec la micelle sucrasique à un pôle, tandis que la quantité de magnésium doit baisser dans l'autre branche. C'est pourquoi l'un de nous a repris, après Michaelis, l'étude du transport électrique de la sucrase (6) ce qui lui a permis de confirmer la conclusion de cet auteur à savoir : *la sucrase est un colloïde électro-négatif et possède un caractère acide.*

Par suite, nous avons effectué le transport comme cela a été

(6) Mlle P. Gombert, Thèse Doctorat, Université (Pharm.) Montpellier, 1928.

établi dans le dit travail et fait des dosages de Mg dans les branches anodique et cathodique du tube en utilisant la microméthode de Mousseron (7).

Au préalable nous avons vérifié que le saccharose utilisé ne renfermait pas de Mg.

SUCRASE NON DIALYSÉE.

A. *Milieu saccharosé.* — Voulant essayer de transporter la sucrase pendant son action, nous avons opéré d'abord en présence de saccharose.

Nous faisions passer le courant électrique pendant 4 ou 5 h., à un pH_+ de 6,8 environ, à la température du laboratoire et sous une différence de potentiel de 20 volts, dans un tube en U renfermant un mélange constitué par 200 cc. de solution de saccharose à 10 0/0 et 100 cc. de solution de sucrase à 1 0/0. Nous prélevions alors 50 cc. au voisinage de chaque électrode (8) en évitant d'agiter le liquide.

Après évaporation des liqueurs au bain-marie dans une capsule de platine, le résidu était calciné doucement au moufle et le dosage de magnésium se terminait par un microdosage d'ammoniaque selon la technique de Mousseron.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

		Branche anodiqne mgr	Branche catodique mgr
40 volts.	I........	0,59 Mg	1,09 Mg
	II.......	1,23 Mg	1,43 Mg
20 volts............		1,44 Mg	1,56 Mg

Ces quantités de magnésium sont un peu trop élevées pour ne pas être entachées d'erreur en les appréciant avec la microméthode de Mousseron, précise pour des proportions de Mg comprises entre 1/20e de milligramme et 1 milligramme. Aussi avons-nous recommencé l'expérience et prélevé simplement 20 cc. au voisinage de chaque électrode, de liquide soumis à l'action du courant. Dans ces conditions nous avons eu :

		Branche anodique mgr	Branche catodique mgr
20 volts.	I........	0,6 Mg	0,85 Mg
	II.......	0,65 Mg	0,8 Mg

Bien que nous ayons vérifié l'absence de Mg dans le saccharose utilisé, nous avons craint malgré tout que ce produit ne vienne troubler nos résultats.

(7) M. MOUSSERON, Thèse Doctorat, Université (Pharm.) Montpellier, 1927.

(8) En platine. Pour plus de détails et la justification des conditions d'expérience, voir P. GOMBERG, Thèse Doctorat, Université (Pharm.) Montpellier, 1928.

Disons d'ailleurs que les dosages faits dans ces conditions étaient des plus délicats car la solution évaporée nous donnait une masse charbonneuse, boursouflée, difficile à maintenir sans pertes dans la capsule et les cendres blanches étaient longues à obtenir par suite de l'abondance de la matière organique ; c'est pourquoi nous avons dû abandonner notre idée d'opérer en présence de saccharose.

B. *Milieu non saccharosé.* — Nous avons soumis à l'action du courant un mélange contenant 100 cc. de solution de sucrase à 1 0/0 et 200 cc. d'eau distillée.

Nous prélevions 20 cc. à chaque pôle au bout de 4 h., le pH_{+} étant égal à 6,8 et la température à 16°.

Nous avons ainsi obtenu :

		Branche anodique (mgr)	Branche catodique (mgr)
20 volts.	I	0,48 Mg	0,53 Mg
	II	0,52 Mg	0,63 Mg
40 volts.	I	0,26 Mg	0,51 Mg
	II	0,24 Mg	0,63 Mg

Le magnésium semble être chassé du pôle positif.

Le produit diastasique utilisé par nous, est un mélange renfermant à la fois des éléments minéraux et organiques, colloïdaux ou non. Le magnésium à l'état cristalloïde est un élément électro-positif, mais il peut y avoir aussi une faible proportion de magnésium uni à un complexe organique et à l'état colloïdal ; celui-ci peut faire partie de la micelle du ferment. Il convenait donc de séparer ces deux magnésiums. De là notre essai de transport sur la sucrase dialysée.

Sucrase dialysée.

La solution sucrasique était mise à dialyser dans un dialyseur de Graham ordinaire, en renouvelant l'eau distillée deux fois par jour.

100 cc. de solution de sucrase dialysée étaient prélevés et additionnés de 200 cc. d'eau distillée. Ce mélange était soumis à l'action du courant électrique pendant 4 heures à la température de 17°. Voici nos résultats avec des solutions de sucrase dialysées pendant 1, 2 et 3 jours.

Sucrase dialysée pendant un jour.

		Branche anodique (mgr)	Branche catodique (mgr)
20 volts.	I	0,17 Mg	0,25 Mg
	II	0,12 Mg	0,24 Mg

La dialyse de 24 h. donne des résultats à peu près semblables aux précédents.

Sucrase dialysée pendant 48 h.

	Branche anodique	Branche catodique
	mgr	mgr
20 volts............	0,21 Mg	0,19 Mg

Ici les quantités sont à peu près identiques aux deux pôles.

Sucrase dialysée pendant 3 jours.

		Branche anodique	Branche catodique
		mgr	mgr
20 volts.	I........	0,05 Mg	0,01 Mg (9)
	II.......	0,12 Mg	0,02 Mg
	III......	0,17 Mg	0,07 Mg

Donc, avec une solution diastasique, dialysée pendant 3 jours, *on ne trouve plus de magnésium dans la branche catodique, tandis que les proportions de la branche anodique sont très nettement appréciables.*

Conclusions. — Avec une solution de sucrase convenablement dialysée, débarrassée de la presque totalité de son magnésium électro-positif et dialysable, on peut mettre en évidence l'existence dans cette diastase. d'*un magnésium électro-négatif, non dialysable ou colloïdal.*

Ce magnésium a le même signe électrique que la sucrase : il accompagne celle-ci pendant le transport électrique ; il est donc certain qu'il rentre dans la constitution de la micelle de la sucrase.

(9) La méthode de dosage utilisée est précise à partir de $0^{mgr},05$, mais on peut apprécier approximativement le centième de milligramme.

SUR

LES PRODUITS A ODEUR DE MUSC ET LES CYCLES A GRAND NOMBRE DE CHAINONS

Conférence faite devant la Société chimique de France et la Société de Chimie industrielle, le 2 juin 1928.

Par M. L. RUZICKA,
Professeur à l'Université d'Utrecht.

Mesdames et Messieurs,

Je remercie vivement les Comités de la Société Chimique de France et de la Société de Chimie Industrielle de m'avoir fait le grand honneur de me demander de venir exposer ici quelques résultats de mes recherches.

En acceptant cette aimable invitation de parler devant une Assemblée aussi brillante et illustre, il ne m'a certainement pas échappé que j'entreprenais une tâche qui était, sous bien des rapports, fort ardue pour mes modestes moyens ; cette tâche ne s'est d'ailleurs pas allégée pour moi, lorsque j'ai choisi comme sujet de ma conférence un chapitre de cette chimie des parfums, si étroitement liée au domaine de la parfumerie, que l'on a pu dire qu'elle en était née.

Le temps me manque pour dire devant vous, d'une manière suffisante, le rôle si important que la France et Paris particulièrement, ont joué et jouent encore de plus en plus dans l'art de la parfumerie et dans le développement de la chimie des parfums, mais je considère cette dernière circonstance comme plutôt avantageuse pour moi, car l'intérêt que vous êtes ainsi susceptibles, Mesdames et Messieurs. de porter de ce fait à un tel sujet, me permet d'espérer peut-être une plus grande indulgence de votre part pour les faiblesses de mon exposé.

Le chimiste organicien, tout en se reposant de son travail journalier et fatigant, trouve quelquefois une grande satisfaction intellectuelle à passer en revue les résultats de ses recherches et à essayer de les systématiser ; c'est ainsi, par exemple, qu'il établit les

rapports existant entre la constitution chimique des corps et leurs propriétés physiques et physiologiques et qu'il crée des chapitres de la science présentant souvent un grand intérêt : l'un de ceux-ci a trait aux relations existant entre l'odeur et la constitution chimique des corps. On constate cependant, à cet égard, que, alors qu'il a été possible d'établir des rapports assez précis entre les propriétés physiques des corps et leur constitution chimique, les résultats, malgré l'énorme travail effectué, laissent à désirer quant à la généralité des conclusions qu'on peut en tirer, lorsqu'on fait intervenir des phénomènes d'ordre physiologique.

Entrons immédiatement, Mesdames et Messieurs, dans le vif de notre sujet et examinons quels rapports peuvent bien exister entre cette odeur de musc si appréciée en parfumerie et la constitution chimique des corps possédant cette odeur.

Ces derniers appartiennent à trois groupes chimiques bien définis.

I. — *Muscs artificiels nitrés.*

Les corps appelés « muscs artificiels » très employés dans la parfumerie et la savonnerie, forment le premier de ces groupes. Leur constitution est connue depuis longtemps, grâce surtout aux travaux de A. Bauer (1), qui datent de 1888 et ils nous montrent un exemple assez typique du rapport existant entre la constitution et l'odeur; un coup d'œil jeté sur le tableau de ces trois muscs artificiels, les seuls employés en pratique, nous en fournit une idée claire :

CH^3	CH^3	NO^2
O^2N — NO^2	O^2N — NO^2	— CH^3
H^3C — C^4H^9	H^3C — C^4H^9	NO^2 — C^4H^9
NO^2	$COCH^3$	OCH^3
Musc-xylène ou trinitro-pseudo-butyl-xylène.	Musc-cétone ou acétyl-dinitro-butyl-xylène.	Musc-ambrette ou éther méthylique du pseudo-butyl-dinitro-m-crésol (2).

La différence entre les formules de ces trois corps est faible. A de petites différences d'ordre chimique, correspondent de légères différences de parfum et ces trois substances, tout en possédant une odeur de musc rappelant celle du produit naturel, présentent cependant chacune un parfum bien distinct. En essayant de modifier de diverses façons la formule de ces muscs, on constate bien vite qu'une légère modification apportée à la constitution, peut avoir pour conséquence la perte totale de l'odeur caractéristique : ainsi l'échange du groupe pseudo-butyle contre le groupe butyle normal ou une disposition asymétrique des trois groupes nitrés, fournissent des corps sans odeur définie (3); c'est d'ailleurs, pour le moment, un travail forcément voué à la stérilité, que de chercher la cause de ces effets puisque l'on ignore complètement le rôle que jouent les diverses parties d'une molécule sur la naissance du parfum.

Bien que l'on puisse, dans certaines classes de composés organiques, déterminer d'une façon plus ou moins complète, la valeur

spécifique pour l'odenr, d'un groupement ou d'un substituant, on est bien surpris de voir oe même groupement ou ce substituant, jouer dans une autre classe de molécules, un rôle contraire ou tout au moins modifié.

On a souvent constaté, par contre, que la même odeur, ou plus exactement les diverses nuances d'une odeur, appartiennent à des corps faisant partie de classes totalement différentes de la chimie et l'un des exemples les plus frappants de ce phénomène est la différence de structure existant entre les muscs nitrés artificiels et l'autre groupe des corps à odeur de musc se trouvant dans la nature, constitué par la muscone et la civettone.

II. — *Le musc et la civette.*

La muscone et la civettone offrent cependant plus que les muses nitrés, l'odeur typique de musc et nous allons examiner comment on a établi la constitution de ces deux corps, après avoir donné quelques indications sur les produits naturels qui les fournissent (4).

La notion d'odeur de musc provient du musc naturel qui a été, depuis les temps les plus reculés, un objet de commerce très estimé: ce produit est fourni par le *Moschus moschiferus*, un animal de la famille des Moschidés, qui sont considérés quelquefois comme un genre de la famille des Cervidés, dont ils se distinguent cependant par l'absence de bois. La taille du chevrotin porte-musc est à peu près celle d'un mouton, mais la forme de son corps est élégante et les mouvements de cet animal sont gracieux et vifs; il est excessivement farouche et habite les vastes montagnes de l'Himalaya, du Thibet et de la Chine Occidentale. Chez l'animal mâle, il existe sous le ventre une petite poche dans laquelle se dépose une sécrétion noirâtre, qui fut appelée par les Portugais « Mosco » dont on a fait ensuite le nom de musc. La méthode pour obtenir le musc est la chasse de ces animaux ; dès que les chasseurs ont abattu un chevrotin, ils lui enlèvent sa poche et la mettent sécher. Le contenu liquide se prend, pendant cette opération, en une masse coagulée ressemblant à du sang caillé. La poche contenant ie musc est l'objet de nombreuses fraudes et les chasseurs, puis ensuite les marchands chinois, l'additionnent de diverses matières étrangères, destinées à en augmenter le poids, qu'ils introduisent par la petite ouverture naturelle de la poche. La vente du musc se fait surtout à Shangaï, qui est le marché mondial de ce produit. Le musc est classé, selon sa qualité, en diverses catégories : le « Musc Tonkin » désigne la meilleure qualité.

Le musc qui sert à l'époque du rut, à indiquer grâce à son odeur pénétrante, la présence du mâle à l'autre sexe, est employé surtout en parfumerie, mais on s'en servait autrefois comme antispasmodique et les Chinois l'emploient encore en pilules destinées à provoquer l'avortement.

Les parfumeurs préparent une infusion avec le musc en l'extrayan- avec de l'alcool. L'infusion obtenue ainsi est gardée le plus longt temps possible avant d'être employée, car son parfum s'affine avec le temps; elle sert de fond aux compositions de la parfumerie fine.

Il est difficile de donner des chiffres exacts sur la production mondiale du musc naturel, car les données que l'on trouve à cet égard dans la littérature sont bien contradictoires. Le nombre des chevrotins porte-musc tués chaque année, varie suivant les évaluations de 50.000 à 100.000 et en tenant compte des animaux trop jeunes et des femelles inutilement tués, on parvient ainsi à un nombre de 30.000 à 60.000 poches, pesant en moyenne 25 à 30 gr. chacune, ce qui représente une production totale annuelle de 1.000 à 2.000 kilos de musc environ, ayant une valeur moyenne de 30 millions de francs français. Les chevrotins ne se multipliant pas avec une grande rapidité, il ne faut donc pas s'étonner si leur nombre diminue, ce qui a pour conséquence une augmentation du prix du musc; on a signalé ces derniers temps, de divers côtés, le danger qu'on courrait de l'extermination totale de ces animaux, si l'on n'arrivait pas à s'emparer du musc sans tuer l'animal qui le porte; il semble bien que les autorités des pays producteurs de musc ont pris des mesures pour la protection du chevrotin et que, d'autre part, on a fait des efforts pour élever cet animal en captivité, afin de lui enlever le musc, tout en l'épargnant: on ne sait toutefois pas d'une manière sûre s'il est vraiment possible de vider la poche sans danger pour la bête, ni si cette dernière, privée de la liberté dont elle jouit dans la haute montagne, continuera à sécréter le produit désiré.

Parmi les autres produits naturels auxquels on attribue une odeur de musc, seule la civette, surtout lorsque les parties volatiles en ont été éloignées par distillation à la vapeur d'eau, offre un rappel net de ce parfum. La civette est également un produit de sécrétion animale; c'est un animal ressemblant à un gros chat, la civette (*Viverra civetta*) qui produit la substance grasse, brune et pâteuse, appelée elle-même civette. La plus grande partie de cette marchandise provient d'animaux domestiqués, se trouvant principalement en Abyssinie, auxquels on enlève de temps en temps leur sécrétion qui s'amasse dans une poche placée près de la queue, chez le mâle comme chez la femelle; la quantité récoltée ainsi chaque fois est d'environ 25 gr.; la consommation mondiale annuelle de la civette est également d'une appréciation peu sûre; on peut l'évaluer approximativement à 2.500 kilos par an, représentant une valeur inférieure à 5 millions de francs français.

Le haut prix des matières a assez longtemps empêché que des recherches sérieuses fussent entreprises sur la nature des principes odorants du musc et de la civette. En 1906, H. Walbaum (5) découvrit dans le musc, dans la proportion d'un peu plus de 1 0/0, une cétone de la formule $C^{15}H^{28}O$ ou $C^{16}H^{30}O$, possédant l'odeur du musc et qui fut appelée muscone. Ce corps avait été isolé par extraction du musc à l'éther et par distillation de l'extrait dans les vapeurs d'eau; le fractionnement du produit volatil livrait, à l'état presque pur, la muscone distillant à 145-147°, dans un vide de 3-4 mm.

Le parfum du musc, si l'on fait abstraction de l'odeur spéciale animale accessoire, qui selon l'opinion des parfumeurs, a peu de valeur pour l'effet du musc dans les compositions, étant seulement

provoqué par la présence de la muscone, il est donc possible d'évaluer le prix de revient d'un kilogramme de cette cétone à environ 1.500.000 francs français.

Le parfum de la civette doit par contre son origine à deux composés : le scatol, un corps connu depuis fort longtemps comme un produit de la putréfaction des matières albuminoïdes, en a été retiré par H. Walbaum (6) en 1900. Alors que l'odeur du scatol est complètement différente de celle du musc, le constituant odorant principal de la civette, une cétone $C^{17}H^{30}O$, isolée en 1912 par E. Sack (7), rappelle par contre beaucoup le parfum de la muscone. Elle est contenue dans la civette dans la proportion d'environ 3 0/0, ce qui permet d'estimer le prix d'un kilogramme de cette cétone à 70.000 francs français environ.

On obtient la muscone et la civettone pures par régénération à partir de leurs semicarbazones préalablement bien purifiées par recristallisation; la muscone ainsi purifiée est un liquide incolore tandis que la civettone forme une masse solide fondant à 31°.

Les connaissances que nous avions alors sur les composés naturels à odeur de musc, étaient malgré leur pauvreté, plus que suffisantes pour démontrer leur différence totale d'avec les muscs artificiels; d'autre part, en dehors de ces muscs nitrés, on n'avait pas rencontré parmi le nombre immense des composés de la chimie organique, un seul corps présentant même seulement un rappel de l'odeur de musc; étant donné, en outre, le poids moléculaire élevé de la muscone et de la civettone, il n'est donc pas étonnant qu'on ait hésité si longtemps à entreprendre des recherches systématiques afin d'essayer de lever le voile de cette partie de la chimie.

III. — *La constitution de la civettone.*

Aussi est-ce avec des sentiments très mélangés que, suivant une impulsion de la maison M. Naef et Cie, à Genève, j'ai commencé à aborder ce problème délicat. Nous entreprenions alors une série de recherches sur la constitution des sesquiterpènes dont le poids moléculaire est très proche de celui de nos cétones et nous ne pouvions certes pas y trouver uu grand encouragement, car bien qu'il soit possible de disposer de quantités pour ainsi dire illimitées de ces produits, la constitution de certains d'entre eux nous est restée inconnue jusqu'à présent. Mais dans le cas de nos cétones, cependant, la simplicité de la nature nous fut une alliée fidèle et nous conduisit au succès.

Nous fîmes un premier appel à cette simplicité, dans l'hypothèse que nous plaçâmes à la base de notre travail et grâce au fait que cette hypothèse s'est trouvée juste, nous pûmes atteindre le but cherché, dans un temps relativement court. En nous basant sur sa réfraction moléculaire, on pouvait admettre que la muscone était probablement une cétone mono-cyclique saturée, tandis que la réfraction moléculaire de la civettone nous montrait que celle-ci devait être formée par une combinaison mono-cyclique non-saturée comme nous avions de plus fixé que la muscone possède sûrement la formule $C^{16}H^{30}O$, par des analyses de sa semicarbazone, il était

assez logique d'admettre que ces deux cétones appartenaient à la même classe de corps et que par conséquent, l'établissement de la constitution de l'une apporterait une lumière notable sur la constitution de l'autre. La civettone (8) étant considérablement meilleur marché que la muscone (9) et offrant de plus, par suite de sa nature non saturée, plus de points d'attaque pour une destruction chimique systématique, fut donc choisie pour chercher à établir la constitution chimique des parfums naturels de musc.

La première vérification que nous pouvions faire de notre hypothèse était l'examen de l'odeur de la dihydro-civettone; en effet, si nous avions pensé juste, la civettone et son dérivé dihydrogéné, devaient posséder une odeur identique.

La civettone fut donc traitée par l'hydrogène, en présence de palladium colloïdal ou de noir de platine, opération qui nous fournit la dihydro-civettone, une cétone fondant à 63° et possédant le parfum presque inaltéré de la matière première.

Nous nous trouvons donc en présence d'un groupe de corps odorants, dans lesquels la double liaison n'exerce pas une grande influence sur le parfum, alors qu'il est bien connu que pour d'autres substances odorantes, telles que l'ionone et l'irone, par exemple, cette présence de la double liaison est indispensable pour la conservation du type de parfum. On peut remarquer cependant, que l'on connaît déjà d'autres groupes de corps odorants, dans lesquels la double liaison joue le même rôle que dans la civettone : mentionnons l'exemple du géraniol dont l'odeur est même un peu affinée, tout en subissant toutefois une certaine modification, par l'hydrogénation d'une liaison éthylénique.

La méthode d'extraction la plus pratique de la civettone, comportant une saponification de la civette par la potasse alcoolique, il était important de savoir si cette opération n'altérait peut-être pas cette cétone ; un essai de contrôle, c'est-à-dire une préparation de la civettone, en excluant l'alcali, nous démontra la parfaite stabilité de cette cétone à l'égard des réactifs alcalins même violents.

Il fut ensuite démontré par deux réactions que le groupe cétonique devait se trouver dans un cycle ; par la transposition de Beckmann, l'oxime de la dihydro-civettone donne une isooxime qui, par saponification, fournit un acide aminé possédant le même nombre d'atomes de carbone :

$$C^{15}H^{30}\left\{\begin{array}{l}-CO\\ \quad|\\ -CH^2\end{array}\right. \rightarrow C^{15}H^{30}\left\{\begin{array}{l}C{=}NOH\\ |\\ CH^2\end{array}\right. \rightarrow$$

Dihydro-civettone. Oxime.

$$C^{15}H^{30}\left\{\begin{array}{l}-CO\\ \quad|\\ \quad NH\\ \quad|\\ -CH^2\end{array}\right. \rightarrow C^{15}H^{30}\left\{\begin{array}{l}-COOH\\ \\ \quad NH^2\\ \quad|\\ -CH^2\end{array}\right.$$

Isooxime. Amino-acide.

Le résultat de l'oxydation de la dihydro-civettone au moyen de

l'acide chromique, qui donne un acide dicarbonique ayant le même nombre d'atomes de carbone, est en concordance avec ce qui précède :

$$C^{15}H^{30}\left\{\begin{array}{l}-CO\\ \quad |\\ -CH^2\end{array}\right. \rightarrow C^{15}H^{30}\langle\begin{array}{l}COOH\\ COOH\end{array}$$

On put s'assurer en outre, par l'emploi de deux réactions, que la double liaison se trouvait également dans le cycle; une seule sera relatée ici. Par la réduction de la civettone d'après la méthode de Clemmensen, c'est-à-dire avec le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique, il se forme l'hydrocarbure civettane, qui, par traitement au moyen de l'ozone, donne le même acide que celui qui est fourni par l'oxydation de la dihydro-civettone par l'acide chromique :

$$\left.\begin{array}{c}CH\\ \|\\ CH\end{array}\right\} C^{15}H^{28}O \rightarrow \left.\begin{array}{c}CH\\ \|\\ CH\end{array}\right\} C^{15}H^{30} \rightarrow C^{15}H^{30}\langle\begin{array}{l}COOH\\ COOH\end{array}$$

Civettone. Civettane.

Il découle déjà de ces constatations que la civettone doit posséder une structure très symétrique; quelques éclaircissements sur cette dernière furent apportés par différentes réactions d'oxydation de la civettone, dans lesquelles la molécule fut rompue en même temps au groupe cétonique et à la donble liaison.

On obtint ainsi, à côté d'acides polyméthylène-dicarboniqnes inférieurs, un mélange d'acides pimélique, subérique et azélaïque. Ce résultat nous amena à la supposition qu'il existe dans la civettone une grande chaîne cyclique carbonée, comme on n'en avait jamais constaté de pareille jusqu'ici, ni dans les produits naturels, ni dans les produits synthétiques. La production des acides dicarboniques mentionnés pouvait alors s'expliquer de la manière suivante :

$$\begin{array}{l}CH-(CH^2)^7\\ \|\\ CH-(CH^2)^7\end{array}\rangle CO \rightarrow (CH^2)^7\langle\begin{array}{l}COOH\\ COOH\end{array} +$$

Civettone. Ac. azélaïque.

$$(CH^2)^6\langle\begin{array}{l}COOH\\ COOH\end{array} + (CH^2)^5\langle\begin{array}{l}COOH\\ COOH\end{array}$$

Ac. subérique. Ac. pimélique.

L'exactitude de cette interprétation devait pouvoir se vérifier par l'examen de l'acide dicarboxylique obtenu deux fois ci-dessus, l'acide $C^{15}H^{30}(COOH)^2$, et cette preuve fut en réalité faite, car l'acide obtenu à partir de la civettone a été trouvé identique avec l'acide pentadécane-1.15-dicarbonique préparé synthétiquement par Ph. Chuit (voir 22) : $HOOC.(CH^2)^{15}\ COOH$.

La constitution de la dihydro-civettone étant ainsi démontrée comme étant celle d'une cyclo-heptadécanone, autant qu'il est possible de le faire par dégradation, on pouvait cependant aussi admettre pour la civettone, une autre formule dans laquelle la

double liaison serait déplacée, dans la chaîne, d'un atome de carbone :

$$\begin{matrix} CH-(CH^2)^6 \\ \| \\ CH-(CH^2)^8 \end{matrix} \!\!>\! CO \rightarrow (CH^2)^8 \!<\! \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

ac. sébacique.

Bien que le choix de la première formule donnée semblât préférable, vu l'absence d'acide sébacique parmi les produits d'oxydation de la civettone, nous avons toutefois cherché à exclure d'une façon plus sûre la possibilité d'une formule asymétrique.

En oxydant partiellement la civettone par le permanganate de potassium, il est possible d'isoler un acide cétone-dicarbonique : $C^{17}H^{30}O^5$; or cet acide doit posséder, si l'on admet pour la civettone une formule symétrique, la constitution d'un acide céto-8-pentadécane-dicarbonique-1.15. Ce dernier ayant été préparé synthétiquement, en traitant l'éther azélaïque acide à 290°, par de la limaille de fer :

$$ROOC-(CH^2)^7-COOH \rightarrow ROOC-(CH^2)^7-CO-(CH^2)^7-COOR$$

a été trouvé identique au produit d'oxydation de la civettone, d'où il résulte pour cette dernière, d'une manière absolue, la constitution d'une formule symétrique.

Cette fixation de la constitution de la civettone offre, au point de vue scientifique, un intérêt supérieur à celui du seul établissement de la constitution d'un corps, car la civettone contient une chaîne cyclique de 17 anneaux, alors que jusqu'à présent, on n'avait rencontré dans la nature que des cycles simples de 3 à 6 anneaux. Cette nouveauté surprenante était du reste le seul obstacle important pour la détermination de la constitution de la civettone et si je vous ai présenté ici les essais effectués, suivant un ordre logique, en réalité nous avons été bien souvent tentés d'omettre les expériences nécessitées par la présence d'une longue chaîne fermée. Lorsque nous eûmes, par exemple, déterminé la position de la double liaison, nous supposâmes que le groupe cétonique était extra-cyclique, n'étant pas encore familiarisés avec l'idée de la possibilité d'une chaîne fermée de 17 atomes de carbone.

Comme il n'avait été possible jusqu'alors, que de préparer des corps ayant au maximum 8 atomes de carbones en chaîne fermée, nous avions à ce moment la tâche de rendre accessible à la synthèse, ce nouveau domaine de la chimie organique.

Les chemins à choisir pour atteindre ce but étaient évidemment bien différents de ceux qui sont suivis dans la nature ; la formule de la civettone laisse notamment supposer la formation biochimique de cette cétone, par une transformation de l'acide oléique :

$$\begin{matrix} CH-(CH^2)^7-CH^3 \\ \| \\ CH-(CH^2)^7-COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH-(CH^2)^7 \\ \| \\ CH-(CH^2)^7 \end{matrix} \!\!>\! CO$$

mais la chimie organique ne possède pas encore de méthode capable de permettre d'une façon quelque peu directe, une pareille opération.

IV. — *Les connaissances antérieures sur les noyaux carbocycliques à plus de 6 chaînons.*

En outre, toutes les réactions qui avaient servi dans de nombreux cas à préparer des produits à chaîne fermée allant jusqu'à 7 atomes de carbone, se trouvèrent, à l'exception d'une seule, inutilisables pour l'obtention de cycles ayant un plus grand nombre de chaînons carbonés. La cyclisation directe du cycle à 8 anneaux n'avait été réussie qu'une fois; il est en effet probable, en se basant sur les travaux de Wislicenus, Mager et Derlon (10) qui ont été confirmés par Markownikoff, Miller et Tchitchkin (11) que la cyclo-octanone se forme en petite quantité, par la décomposition du sel de calcium de l'acide azélaïque; mais la cyclo-octanone produite étant mélangée à d'antres cétones dont on ignorait la constitution, on n'avait pu l'obtenir à l'état pur. La seule preuve de sa présence dans le mélange des cétones était la formation par oxydation de l'acide subérique; d'autre part, son impureté très grande était prouvée par le point de fusion de sa semicarbazone, indiqué à 85°, alors que le point de fusion de la cétone pure préparée par Wallach (12), par extension du noyau à 7 chaînons de carbone, selon la méthode de Demjanoff, est à 164° :

$$\begin{array}{l} CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \\ | \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \end{array} \!\!> CH\text{-}CH^2\text{-}NH^2 \rightarrow \begin{array}{l} CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH \end{array} \rightarrow$$

$$\begin{array}{l} CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \\ |\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO \end{array}$$

Mais le faible rendement fourni par cette méthode ne permit pas de l'employer comme matière première pour la préparation d'un noyau à 9 atomes de carbone, en suivant le même procédé. Pour être complet, remarquons que l'on ne connaît qu'une seule autre méthode d'obtention d'un cycle à 8 atomes de carbone : c'est la transformation de l'alcaloïde pseudopellétiérine, dans lequel cet anneau préexiste, en cyclo-octanone pure, par Willstätter et Waser (13).

Par contre, le noyau à 9 chaînons de carbone était resté inconnu; Zelinsky (14) prétendait bien avoir obtenu la cyclo-nonanone, dans la décomposition du sébate de calcium, mais les constantes de la cétone de cet auteur, sa densité égale à 0,8665, le point de fusion de sa semicarbazone à 105°, diffèrent énormément de celles de notre cyclo-nonanone pure, aussi sommes-nous d'accord avec Willstätter, Bruce et Kametaka (15), qui ont fait ressortir le manque d'une preuve quelconque de la présence de la cyclo-nonanone, dans le mélange des cétones obtenu par Zelinsky.

V. — *La synthèse des noyaux carbocycliques de 8 à 29 chaînons.*

Etant donné cette situation dans la série des cycles carbonés, il ne faut donc pas s'étonner que si peu d'essais aient été entrepris dans ce domaine si peu connu de la chimie organique. Le chimiste était en outre induit en erreur par certaines conclusions fausses de la théorie de la tension de A. von Baeyer (16); cette dernière en effet, tout en ayant eu le grand mérite de contribuer au développement rapide de notre connaissance des petits noyaux, a joué un rôle plutôt contraire en ce qui concerne la chimie des grands noyaux carbonés. Il a fallu l'immense intérêt qui était attaché à l'établissement des constitutions de la muscone et de la civettone pour que l'on songeât à faire avancer la science, dans cette direction.

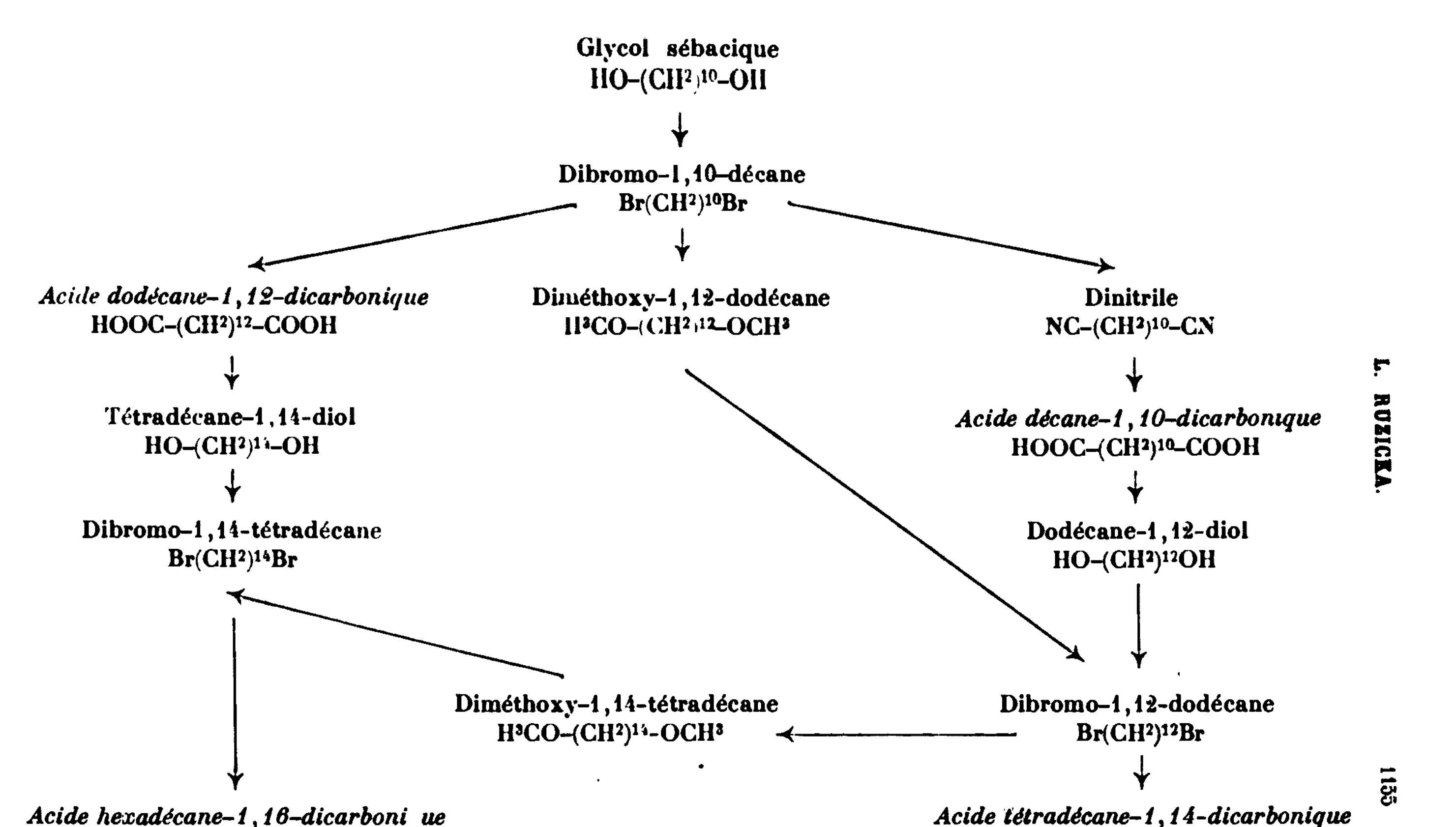
Après ces quelques considérations, destinées à mieux vous faire comprendre la situation dans laquelle nous nous sommes trouvé, au commencement de nos travaux, nous reviendrons, si vous le voulez bien, Mesdames et Messieurs, au fil principal de notre exposé.

La dihydro-civettone, qui est à considérer comme la cyclo-heptadécanone, présentant un parfum de musc ou de civette, il était d'un grand intérêt d'essayer la synthèse d'une série de cétones à haut poids moléculaire et surtout d'examiner si la cyclo-pentadécanone possédait vraiment l'odeur de musc, car d'après l'hypothèse concernant la connexion probable des structures chimiques de la muscone et de la civettone, la muscone étant un corps optiquement actif, pouvait être simplement une méthyl-cyclo-pentadécanone.

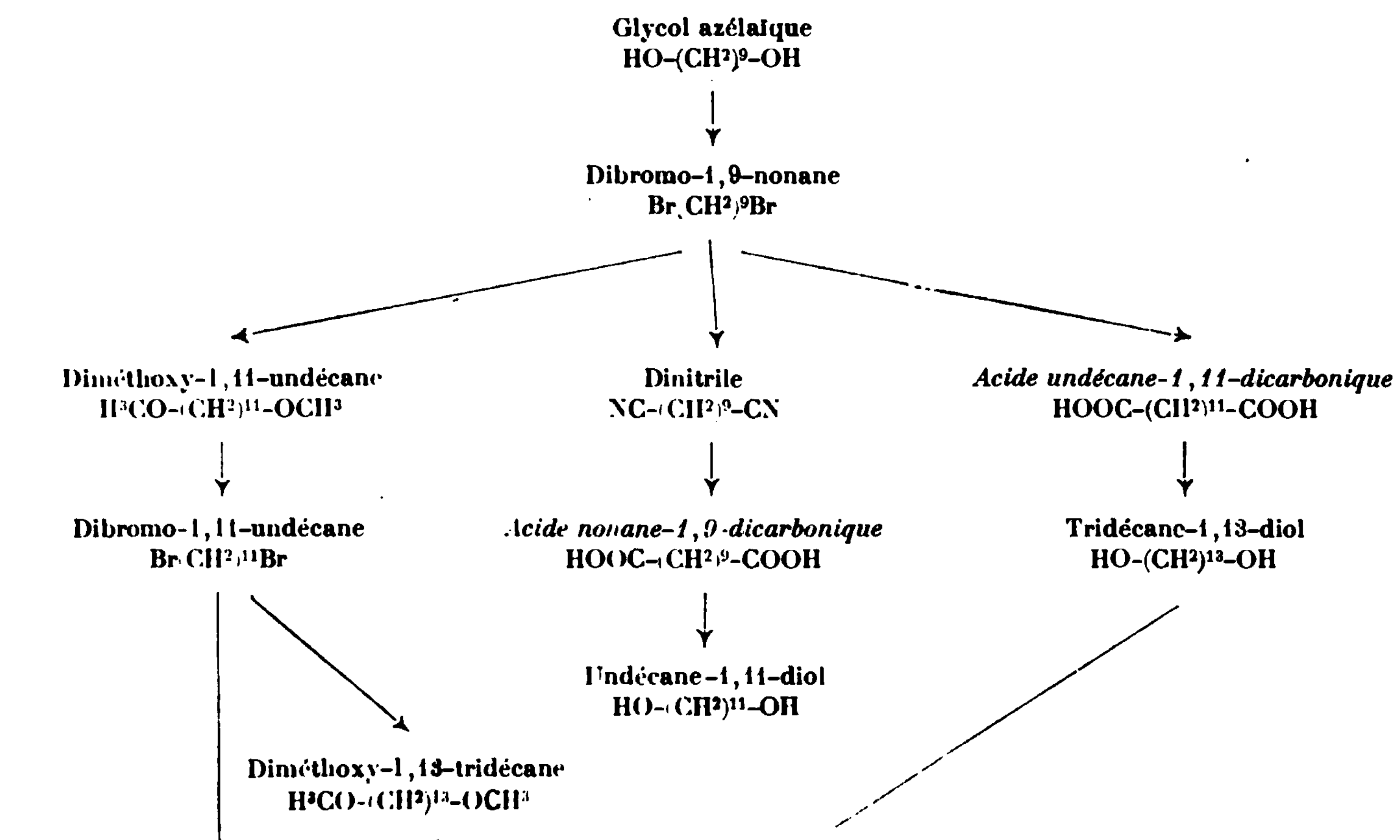
De plus, afin de constater l'influence que pouvait avoir le nombre des anneaux du cycle sur l'odeur d'une cétone cyclique, on chercha à remplir la lacune existant entre la cyclo-octanone et la cyclo-heptadécanone à dix-sept anneaux, en effectuant la synthèse de toutes les cétones intermédiaires (17-21).

Je rends hommage ici à la collaboration dévouée que M. Stoll, H. Schinz, M. Brugger, M. Pfeiffer, R. Steiger et C. F. Seidel m'ont si aimablement prêtée.

Après avoir constaté l'insuccès de plusieurs méthodes de cyclisation lorsqu'il s'agit d'obtenir des systèmes à plus de 7 chaînons, la décomposition des sels métalliques des acides polyméthylène-dicarboniques correspondants fut examinée d'une façon systématique. On essaya ainsi les sels de tous les métaux qu'il fût possible de se procurer sans trop de difficultés et on put alors constater un fait étonnant, qu'il aurait été impossible de prévoir en se basant sur les phénomènes connus jusqu'ici dans ce domaine. On peut en effet diviser les métaux, d'après l'influence qu'ils exercent sur la production des systèmes cycliques ayant un grand nombre de chaînons, en deux groupes assez nettement séparés : l'un de ces groupes, auquel appartiennent les métaux des troisième et quatrième groupes du système périodique (par conséquent les groupes de l'aluminium, du titane et les terres rares) ainsi que l'uranyle (UO^2) est beaucoup plus favorable à la formation de systèmes cycliques que l'autre; il


Glycol sébacique
$HO-(CH^2)^{10}-OH$
Dibromo-1,10-décane
$Br(CH^2)^{10}Br$
Acide dodécane-1,12-dicarbonique
$HOOC-(CH^2)^{12}-COOH$
Diméthoxy-1,12-dodécane
$H^3CO-(CH^2)^{12}-OCH^3$
Dinitrile
$NC-(CH^2)^{10}-CN$
Tétradécane-1,14-diol
$HO-(CH^2)^{14}-OH$
Acide décane-1,10-dicarbonique
$HOOC-(CH^2)^{10}-COOH$
Dibromo-1,14-tétradécane
$Br(CH^2)^{14}Br$
Dodécane-1,12-diol
$HO-(CH^2)^{12}OH$
Diméthoxy-1,14-tétradécane
$H^3CO-(CH^2)^{14}-OCH^3$
Dibromo-1,12-dodécane
$Br(CH^2)^{12}Br$
Acide hexadécane-1,16-dicarboni ue
Acide tétradécane-1,14-dicarbonique

B. — AC DES IMPAIRS.



Dinitrile
$NC-(CH^2)^{13}-CN$

Diméthoxy-1,15-pentadécane
$H^3CO-(CH^2)^{15}-OCH^3$

Dibromo-1,15-pentadécane
$Br(CH^2)^{15}Br$

Acide tridécane-1,13-dicarbonique
$HOOC-(CH^2)^{13}-COOH$

Acide pentadécane-1,15-dicarbonique
$HOOC-(CH^2)^{15}-COOH$

Acide heptadécane-1,17-dicarbonique.
$HOOC-(CH^2)^{17}-COOH$

n'est pas sans intérêt de constater que ce sont justement les métaux alcalino-terreux, employés jusqu'à présent pour la préparation des cétones cycliques, qui appartiennent au groupe le moins favorable (18).

Il a été possible, en utilisant les métaux de l'antre groupe, de préparer la série complète des cétones cycliques de neuf jusqu'à vingt-et-un chaînons ainsi que celle de vingt-neuf chaînons.

On distingua encore une autre différence dans l'action des deux groupes de métaux : pour les métaux qui agissent le plus favorablement, le rendement en cétone n'est pas seulement supérieur, mais en outre la cétone cyclique est en général plus pure qu'en employant les métaux de l'autre groupe, car il y a presque toujours production d'autres cétones à côté des cétones cycliques, et leur production est plus faible en utilisant les métaux favorables.

C'est pour nous un devoir agréable de remercier ici Ph. Chuit (2) qui, avec la collaboration de MM. Boelsing, Hausser et Malet, a bien voulu nous procurer les acides utilisés pour nos essais; ces acides ont été préparés par des méthodes qui ne laissent aucun doute sur la constitution des produits obtenus; les glycols azélaïque et sébacique, préparés selon la méthode de Bouveault, ont été choisis comme corps de départ et la préparation des bromures des glycols, celle des acides en passant par les nitriles ou par condensation malonique, la réduction des éthers de ces acides en glycols supérieurs, ont permis, par l'emploi répété de ces opérations, d'arriver au but désiré. (Voir les formules pages 1155 à 1157.

VI. — *Le rapport entre l'odeur et le nombre de chaînons des cétones carbocycliques.*

Il y avait un intérêt spécial à comparer l'odeur des nouvelles cétones avec celles de la muscone et de la civettone et à se rendre compte du changement du parfum en examinant toute la série des cétones cycliques, depuis cinq anneaux jusqu'à celle qui en avait le plus. Dans la série des cétones de cinq à douze anneaux, on remarque un passage assez continu et progressif de l'odeur d'amande amère et de menthe, qui caractérise la cyclo-pentanone et la cyclo-hexanone, à celle du camphre, qui depuis la cyclononanone commence à dominer, de telle sorte que les cétones, jusqu'à la cyclo-dodécanone inclusivement, offrent une variation de l'odeur de camphre. La cyclo-tridécanone a une odeur peu caractéristique, rappelant un peu le bois de cèdre, qu'on rencontre souvent chez les corps alicycliques d'une grandeur moléculaire analogue (ainsi par exemple, certains alcools sesquiterpéniques et la tétrahydro-ionone). Au bout d'un certain temps cependant, l'odeur de musc se manifeste d'une manière assez nette; toutefois cette odeur est beaucoup plus forte pour la cyclo-tétradécanone, encore accompagnée d'une odeur accessoire, tandis que pour la cétone suivante, la cyclo-pentadécanone, le parfum de musc est tout à fait pur et agréable. La cyclo-heptadécanone est identique avec la dihydro-civettone, dont il a déjà été parlé et possède, par conséquent le parfum de la civettone; quant à la cyclo-hexadécanone,

son odeur peut être placée entre celle de la muscone et celle de la civettone. En ce qui concerne les cétones d'un poids moléculaireplus élevé, leur odeur va en s'effaçant progressivement, si bien que si la cyclo-octadécanone offre encore un faible parfum de civette, celui-ci ne peut plus même être fixé avec certitude pour la cyclononadécanone.

Toute une série de eétones alcoylées, particulièrement de cétones méthylées, furent encere préparées synthétiquement (23) et on put ainsi faire la constatation que l'introduction d'un groupe méthyle dans une cétone non substituée, n'avait en général pas une grande influence sur le parfum.

La plus grande partie (24) des acides méthyléa nécessaires pour ces essais ont été préparés par Ph. Chuit, F. Boelsing, J. Hausser et G. Malet (25); j'ai aussi à les remercier de cette aimable collaboration.

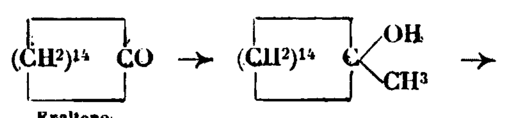
Parmi toutes les cétones qui furent préparées, une se distinguait tout particulièrement par ses propriétés spécialement favorables pour l'emploi en parfumerie, c'est la cyclo-pentadécanone, dont l'odeur est semblable à celle de la muscone et s'allie merveilleusement à celle des autres produits des compositions, en produisant un ensemble des plus harmonieux; c'est justement en raison de son heureuse propriété d'affiner non seulement, mais également et surtout, d'exalter le parfum des compositions qu'elle a reçu le nom d'exaltone.

VII. — *La constitution de la muscone.*

Après qu'il nous avait été ainsi possible de trouver un produit capable de remplacer le musc, il était important de chercher à connaître si la muscone est vraiment aussi proche parente de l'exaltone que nous l'avions admis hypothétiquement (9).

Comme nous aviens fixé par des analyses exactes que la muscone possède sûrement la formule : $C^{16}H^{30}O$, et que de plus cette cétone jouit de propriétés optiques actives, la formule la plus probable à lui attribuer, était comme la supposition en a été déjà faite, celle d'une méthyl-cyclo-pentadécanone ou autrement dit, d'une méthyl-exaltone.

Une série d'essais nous donna une nette confirmation de nos prévisions. La réduction de la muscone d'après la méthode de Clemmensen, c'est-à-dire au moyen de zinc amalgamé et d'acide chlorhydrique, nous fournit l'hydrocarbure : $C^{16}H^{32}$, qui est inactif et doit être un méthyl-cyclopentadécane, si la muscone est réellement une méthyl-cyclopentadécanone. Cet hydrocarbure fut préparé synthétiquement en traitant l'exaltone par l'iodure de méthyl-magnésium, réaction donnant un alcool tertiaire, qui fut transformé par déshydratation en méthyl-cyclopentadécène, fournissant lui-même l'hydrocarbure saturé par hydrogénation catalytique :



$$\begin{array}{l} \ulcorner\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\ CH \\ (CH^2)^{13}\quad \| \\ \llcorner\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\ C-CH^3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \ulcorner\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\urcorner \\ (CH^2)^{14}\ CH-CH^3 \\ \llcorner\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\lrcorner \end{array}$$

Méthyl-cyclo-pentadécane.

Cet hydrocarbure était, d'après toutes ses constantes physiques, identique à celui dérivant de la muscone; le point de fusion de ces hydrocarbures se trouvait à — 19° et le mélange des deux présentait le même point de fusion.

Des sept isomères de position possibles de la muscone, la plupart pouvaient être écartés d'emblée, en nous basant sur quelques résultats d'essais. La 1-méthyl-cétone ne pouvait pas être prise en considération, car la muscone donne par oxydation au moyen de l'acide chromique, un acide dicarbonique ayant le même nombre d'atomes de carbone, alors qu'il est connu que les cétones de cette sorte fournissent dans ce cas, un acide cétonique qui est oxydé lui-même en un acide dicarbonique possédant un atome de carbone en moins. La stabilité de la muscone envers les agents racémisants, tels que l'acide chlorhydrique concentré, vers 180°, la transformation en combinaison sodée suivie de régénération, opérations par lesquelles une 1-méthyl-cétone serait racémisée, montre que dans la muscone il n'y a pas d'atome de carbone tertiaire près du groupe cétonique. Le départ d'eau à partir du muscol, un alcool à odeur peu caractéristique qui se forme par la réduction de la muscone au moyen du sodium et dé l'alcool, est à interpréter dans le même sens. Le méthyl-cyclo-pentadécène ainsi obtenu était optiquement actif et ne fut pas racémisé par ébullition avec l'acide sulfurique contenant de l'alcool.

On obtint encore une limitation des possibilités de constitution pour la muscone en étudiant les acides dicarboniques produits par l'oxydation de la muscone au moyen de l'acide chromique. A côté du mélange inséparable de deux acides dicarboniques $C^{16}H^{30}O^4$, qui est le principal produit de cette oxydation, et qui était à attendre à partir d'une cétone asymétrique, on identifia toute une série d'acides polyméthylène-dicarboniques homologues : à partir de l'acide succinique, tous ses homologues de nombre pair, jusqu'à l'acide décane-1.10-dicarbonique, qui furent comparés avec les acides synthétiques. La formation du dernier produit d'oxydation est impossible à partir d'une cyclo-pentadécanone méthylée aux positions 5, 6 ou 7. Le choix pour la position de ce groupe méthyle est donc restreint aux positions 2, 3 ou 4.

Les semicarbazones des cétones méthylées correspondant aux deux dernières positions ont été comparées avec celle de la muscone, mais cette comparaison ne pouvait naturellement avoir qu'une valeur limitée, puisque les cétones synthétiques étaient, sauf une, optiquement inactives; ces semicarbazones fondent environ 30° plus haut que celle de la muscone. On prit cependant des points de fusion des mélanges des semicarbazones et l'on constata que seul un mélange de la semicarbazone de la 3-méthyl-cétone avec celle de la muscone provoquait une dépression du point de

fusion. Cette position 3 est par conséquent peu probable et il ne reste donc plus qu'à décider entre les positions 2 et 4.

En recristallisant bien des fois les acides dicarboniques $C^{16}H^{30}O^{4}$, mentionnés précédemment, on arriva à faire monter le point de fusion jusqu'à environ 78°. L'oxydation de la muscone peut, en correspondance avec les formules encore considérées comme possibles pour ce corps, fournir les acides 1, 2, 3 ou 4-méthyltridécane-1.13-dicarboniques. Ces acides furent préparés synthétiquement par Ph. Chuit et ses collaborateurs (25) et il ressortit de cette opération que seul l'acide méthylé à la position 1, possède un point de fusion supérieur à 78° (soit à 94°). Il ne peut donc y avoir dans le produit fondant à 78° que l'acide 1-méthyltridécane-1.13-dicarbonique comme produit principal et celui-ci est probablement accompagné d'un peu d'acide 2-méthylé.

Il résulte de ces constatations une certaine probabilité de la position 2 pour le groupe méthyle de la muscone. On peut encore relever que le mélange acide $C^{16}H^{30}O^{4}$ a été isolé de l'ensemble des acides provenant de l'oxydation de la muscone, par fractionnement des éthers méthyliques. Tandis que ces éthers des acides $C^{16}H^{30}O^{4}$ sont actifs au point de vue optique (déviation à gauche), il se forme par leur saponification, un mélange inactif d'acides.

On prépara, d'après la méthode décrite un peu plus loin, l'acide 2-méthyl-1.13-dicarbonique pur, à partir de la muscone, et celui-ci, ainsi que son éther méthylique, polarisaient à droite et ne pouvaient même par une longue ébullition avec une solution de potasse caustique à 50 0/0 être racémisés. Il en découle clairement que l'inactivité optique du mélange acide $C^{16}H^{30}O^{4}$, ne résulte pas d'une complète racémisation des composants, mais d'une compensation des pouvoirs rotatoires des deux acides.

$$CH^3\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{—}\\(CH^2)^{12}\end{matrix}\right\rangle CO \rightarrow CH^3\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}COOH\\(CH^2)^{12}\text{—}COOH\end{matrix}\right. +$$

Muscone. Acide 1-méthylé.

$$CH^3\text{-}CH\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}COOH\\(CH^2)^{11}\text{-}COOH\end{matrix}\right.$$

Acide 2-méthylé.

Etant parvenu ainsi à admettre que la muscone était le plus probablement une combinaison méthylée dans la position 2, on chercha à fortifier cette idée, en employant une méthode de destruction de ce corps, qui devait spécialement avec une cétone 2-méthylée, conduire à la formation de l'acide dicarbonique 2-méthylé pur, c'est-à-dire exemptd'acide isomère 1-méthylé dont il serait impossible de la séparer. La muscone fut dans ce but condensée avec l'aldéhyde benzoïque, opération dans laquelle il était à supposer, d'après l'expérience, que la condensation serait empêchée sur le groupe méthylénique se trouvant entre le carbone méthylé et le groupe cétonique et que seul l'autre méthylène, voisin du groupe cétonique réagirait. Il se forma, en effet, par traitement de la ben-

xylidène-muscone avec l'ozone et ensuite avec l'acide chromique, un acide donnant l'impression d'une combinaison homogène; cet acide fond vers 69°, polarise à droite, et il n'a pas été possible, jusqu'à présent de le racémiser.

L'acide *d.l*-2-méthyltridécane-1.13-dicarbonique a été préparé synthétiquement afin de le comparer avec ce dernier; il fond à 76°, et mélangé avec l'acide droit, ne donne pas de dépression au point de fusion. La différence des points de fusion des anilides de ces deux acides est de 7° (133° pour le synthétique et 140° pour celui de la muscone) et le mélange de ces anilides ne donne pas de dépression au point de fusion. Ces deux acides ont encore une autre propriété commune caractéristique; contrairement à ce qui se passe pour une série d'autres acides méthyl-dicarboniques isomères ou homologues préparés par synthèse, les deux acides 2-méthyl-tridécane-1.13-dicarboniques, fondus, puis redevenus solides, fondent alors environ 10° plus bas. Une observation du même genre a déjà été faite à propos de l'acide 2-méthyl-adipique. Les autres acides méthyl-dicarboniques présentent par contre, après la solidification de la masse fondue, le même point de fusion ou même un point de fusion d'un degré plus élevé.

D'après cette série de faits, on peut conclure avec certitude que la muscone est bien la *l*-méthyl-2-cyclopentadécanone.

Au point de vue biochimique, il est bien probable que la muscone ou méthyl-exaltone doit son origine à une substance grasse. La formation de cette matière pourrait se représenter à partir de l'acide palmitique, d'une manière analogue à celle qui a été montrée pour la civettone, en partant de l'acide oléique :

$$\begin{array}{l}(CH^2)^{12}\text{-}CH^2\text{-}CH^3\\ |\\ CH^2\text{-}COOH\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}(CH^2)^{12}\text{-}CH\text{-}CH^3\\ |\qquad\quad\;\; |\\ CO\text{——}CH^2\end{array}$$

Muscone.

VIII. — *Les lactones à odeur de musc.*

Nous avons dit, tout à l'heure, qu'il y avait trois groupes de corps à odeur de musc. Le troisième groupe est constitué par des lactones formant des cycles d'un grand nombre de chaînons, dont la présence a été signalée par Kerschbaum (26) dans deux huiles essentielles, celles d'angélique et d'ambrette, une année après la publication de nos travaux sur les grands noyaux carbocycliques.

On connaît divers produits végétaux, qui selon la littérature, possèdent une odeur de musc et certains noms de plantes, contiennent même une désignation rappelant cette propriété; c'est le cas, par exemple pour l'*Hibiscus Abelmoschus*, la *Moschuswurzel* (Sambul), le *Muscari moschatum*. Les substances odorantes de ces plantes sont toutefois des mélanges et il peut exister des opinions diverses sur la parenté de leur odeur avec celle du musc; il n'est du reste, en général, possible de se former une idée exacte de l'odeur ou du moins de la nuance de l'odeur d'une substance quelconque, qu'en examinant celle-ci à l'état pur.

Par saponification de l'essence d'angélique, Ciamician et Silber, ont obtenu un acide oxy-pentadécylique dont la constitution fut établie par Kerschbaum, comme étant celle de l'acide 15-oxy-pentadécylique, car il donne par oxydation, au moyen d'acide chromique, l'acide tridécane-1.13-dicarbonique :

$$(CH^2)^{13}\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown COOH\end{matrix} \leftarrow (CH^2)^{13}\begin{matrix}\diagup CH^2OH\\ \diagdown COOH\end{matrix}$$

$$\downarrow\uparrow$$

$$\boxed{(CH^2)^{14}\quad CO} \rightarrow (CH^2)^{13}\begin{matrix}\diagup CH^2\text{—}O\\ \diagdown \text{———} CO\end{matrix}$$

En chauffant le sel d'argent de l'acide 15-bromo-pentadécylique, Kerschbaum a obtenu en petite proportion, un produit liquide et neutre dont la purification n'était pas possible, mais qui possédait une odeur rappelant le musc; aussi Kerschbaum a-t-il émis la supposition bien plausible que la lactone de l'acide 15-oxy-pentadécylique, contenue dans l'essence d'angélique, était la cause de l'odeur musquée de cette dernière.

Nous avons réussi à préparer, par une autre voie, cette lactone à l'état de pureté parfaite, en oxydant l'exaltone au moyen de l'acide persulfurique; l'odeur de ce produit, dont le point de fusion est à 31°, rappelle en même temps l'ambre et le musc; nous l'avons, pour l'usage courant, appelé exaltolide (27).

En saponifiant l'essence de graines d'ambrette, Kerschbaum (26) a obtenu un acide, l'acide ambrettolique, qui, par ozonisation, produit de l'acide-aldéhyde pimélique et de l'aldéhyde 9-oxy-nonylique :

$$\begin{matrix}CH\text{–}(CH^2)^7\text{–}CH^2\diagdown\\ \| \qquad\qquad\qquad\qquad O\\ CH\text{–}(CH^2)^5\text{–}CO\diagup\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}CH\text{–}(CH^2)^7\text{–}CH^2OH\\ \|\\ CH\text{–}(CH^2)^5\text{–}COOH\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}OHC\text{–}(CH^2)^7\text{–}CH^2OH\\ \\ OHC\text{–}(CH^2)^5\text{–}COOH\end{matrix}$$

La position de la double liaison dans cette lactone, nommée ambrettolide, est ainsi prouvée d'une façon satisfaisante et bien que la lactone n'ait pu être encore isolée de l'essence à l'état pur, sa présence dans celle-ci est cependant bien vraisemblable, car les fractions neutres bouillant entre 185 et 190° sous 16 mm. possèdent une odeur musquée.

Il est ainsi bien remarquable de constater que l'on trouve dans les deux règnes de la nature, la même odeur représentée par des corps appartenant à deux variantes d'une idée chimique : les grands noyaux carbonés dans le règne animal et les noyaux hétérocycliques, possédant un nombre presque identique de chaînons dans le règne végétal.

IX. — *Le mécanisme de la formation de grands noyaux par décomposition des sels d'acides dicarboxyliques. Les sous-produits.*

Ayant ainsi épuisé le sujet concernant notre connaissance actuelle du rapport entre les grands noyaux et leur odeur, je voudrais main-

tenant traiter en peu de mots, les problèmes importants que présentent ces grands noyaux pour d'antres parties de la science; nous pouvons du reste d'autant plus nous contenter d'être brefs, que bien des points traités sont encore hypothétiques.

On peut se demander d'abord, pourquoi la décomposition des sels des acides dicarboniques ou éventuellement celle de ces acides mêmes ou de leurs anhydrides, est actuellement la seule méthode connue -- nous ne disons toutefois pas que l'on n'en trouvera pas d'autres — permettant d'obtenir de grands noyaux carbonés. On peut supposer, semble-t-il que de grands noyaux hétérocycliques se trouvent préexistants dans la matière première et que ce sont eux qui se transforment en noyaux carbonés, lors de la décomposition des sels; le rendement en cétone carbocyclique dépendrait dans ce cas de la teneur du sel en modification cyclique. Bien qu'on ignore la constitution exacte de ces sels, on a cependant des raisons de supposer qu'ils sont formés de mélanges (19).

Voici une formule hypothétique pour le sel d'un métal trivalent d'un acide dicarbonique :

$$(CH^2)^x\left<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right>Me\text{-}OOC\text{-}(CH^2)^x\text{-}COO\text{-}Me\left<\begin{matrix}OOC\text{-}(CH^2)^x\text{-}COO\\OOC\text{-}(CH^2)^x\text{-}COO\end{matrix}\right>Me\text{-}$$

$$\text{-}OOC\text{-}(CH^2)^x\text{-}COO\text{-}Me\left<\begin{matrix}OOC\\OOC\end{matrix}\right>(CH^2)^x \rightarrow$$

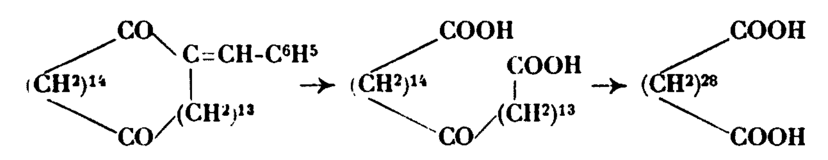
$$2\,\boxed{(CH^2)^x \quad CO} + \boxed{\begin{matrix} & CO & \\ (CH^2)^x & & (CH^2)^x \\ & CO & \end{matrix}}$$

Si la partie cyclique du sel était quantitativement transformée en cétone cyclique, on obtiendrait par la décomposition, la formation d'un tiers de cétone cyclique provenant d'une molécule d'acide et d'un tiers d'une dicétone cyclique dérivant de la partie du sel consistant en un cycle de deux molécules d'acide. Les rendements en cétones cycliques étant ordinairement inférieurs au tiers de la théorie, il faut admettre, soit que la partie cyclique du sel est plus faible que celle qui a été indiquée, soit que la forme cyclique du sel peut aussi livrer des produits de décomposition de nature aliphatique.

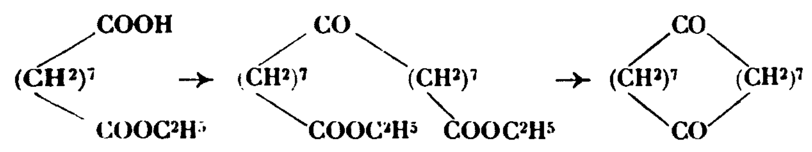
Ces spéculations d'ordre tout théorique, ont eu néanmoins, comme heureuse conséquence, de nous inciter à fixer certains points expérimentaux qui nous auraient peut-être sans cela échappé. En traitant à la semicarbazide, les parties à point d'ébullition élevé, résultant de la décomposition des sels, nous avons régulièrement obtenu les disemicarbazones des dicétones produites par deux molécules d'acide dicarbonique. Ainsi à côté des monocétones à 8, 9, 10, 11 et 15 chaînons, nous avons obtenu les dicétones cycliques à 16, 18, 20, 22 et 30 chaînons (19) (20). Nous avons démontré la constitution de ces dicétones en employant une méthode spéciale permettant l'ouverture de la chaîne fermée à côté

d'un seul des groupes cétoniques. Pour cela nous condensons la dicétone avec l'aldéhyde benzoïque; il y a production d'une benzylidène-dicétone qui par ozonisation fournit un acide céto-dicarbonique, donnant lui-même par la réduction par le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique selon la méthode de Clemmensen, un acide dicarbonique contenant en chaîne normale, le même nombre d'atomes de carbone qu'il y en avait dans le cycle de la dicétone de départ.

Nous présentons ici un exemple de ces réactions pour la cyclotriacontane-dione :



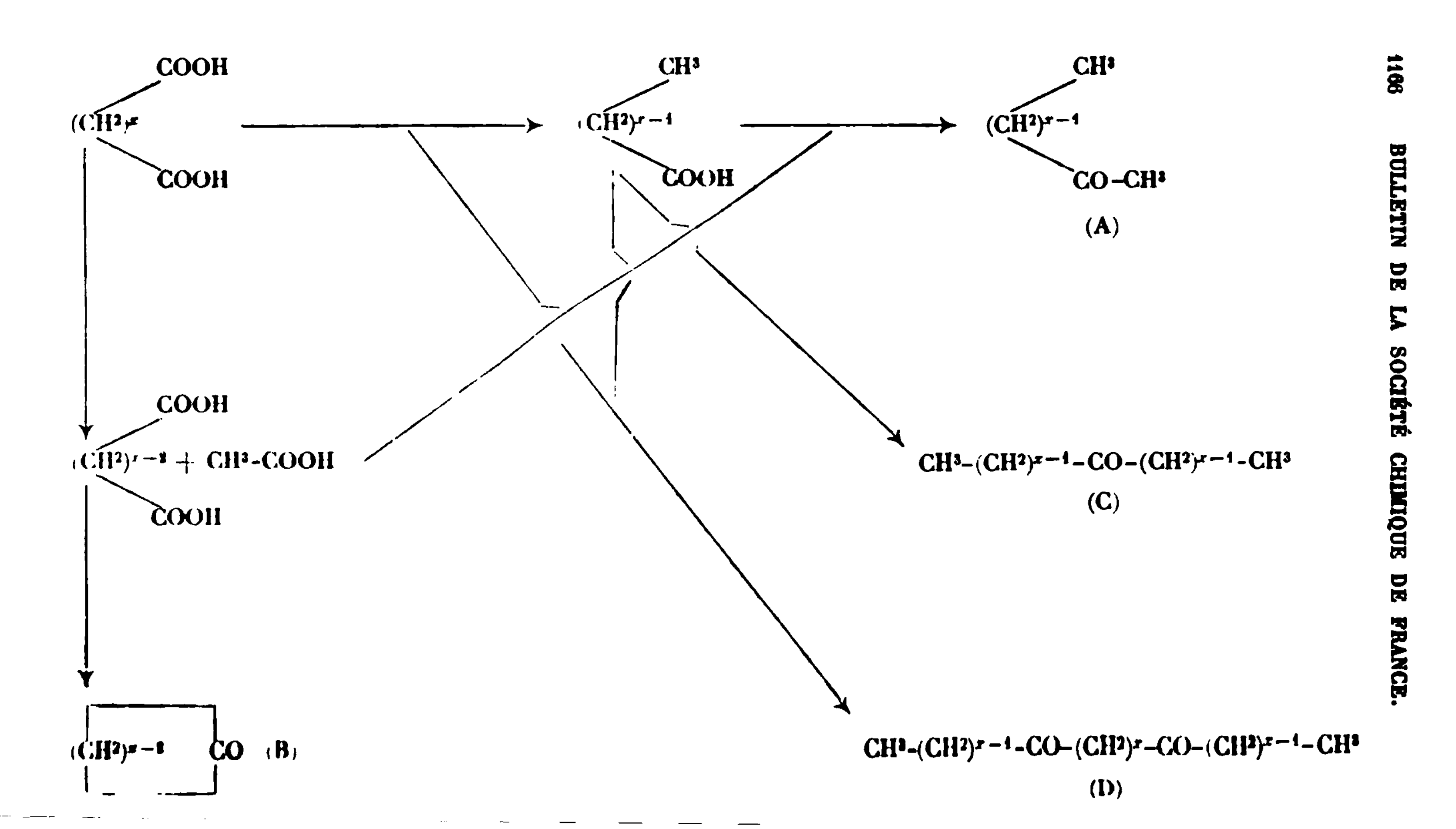
Par cette dégradation, on fixe donc d'une façon sûre le nombre de chaînons dans les dicétones, mais par contre la position des groupes cétoniques n'est déduite que du mode de formation hypothétique que nous avons attribué à ces dicétones. Bien que celui-ci soit des plus vraisemblables, nous avons tenu à vérifier ce point en préparant synthétiquement, par voie directe, l'une de ces dicétones. Nous sommes partis de l'acide céto-8-pentadécane-1.15-dicarbonique, déjà mentionné lors de la discussion de la constitution de la civettone; le sel de thorium de cet acide décomposé par la méthode ordinaire, fournit le dicéto-1.9-cyclohexadécane, qui est identique au produit obtenu à côté de la cyclooctanone :



Il n'est peut-être pas superflu de constater qu'il a été impossible jusqu'à présent d'isoler une tricétone cyclique, formée d'une manière analogue, par l'union de trois molécules d'acide.

En plus de ces dicétones cycliques on a pu, dans divers cas, isoler, parmi les produits accessoires de la réaction, nombre d'autres corps de nature cétonique, qui seront indiqués ci-après par un exemple général (20). (Voir les formules page 1166).

Ce sont : une cétone méthylée aliphatique (A) à même nombre d'atomes de carbone que l'acide dicarboxylique de départ; une cétone cyclique (B) possédant deux atomes de carbone de moins que la cétone constituant le produit principal de la réaction; une cétone aliphatique (C) formée de deux molécules d'acide monocarboxylique à un atome de carbone de moins que l'acide dicarboxylique de départ; enfin peut-être, une dicétone aliphatique (D) résultant de l'union d'une molécule d'acide dicarboxylique et de deux d'acide monocarboxylique.



COOH
$(CH^2)^x$
COOH
CH^3
$(CH^2)^{x-1}$
COOH
CH^3
$(CH^2)^{x-1}$
$CO-CH^3$
(A)
COOH
$(CH^2)^{x-2}$ + CH^3-COOH
COOH
$CH^3-(CH^2)^{x-1}-CO-(CH^2)^{x-1}-CH^3$
(C)
$(CH^2)^{x-2}$ CO (B)
$CH^3-(CH^2)^{x-1}-CO-(CH^2)^x-CO-(CH^2)^{x-1}-CH^3$
(D)

Pour expliquer la formation de ces produits, il faut admettre : 1° une décomposition partielle de l'acide dicarbonique de départ, semblable au dédoublement des acides gras lors de la fusion potassique, c'est-à-dire avec production d'acide acétique et d'un acide contenant deux atomes de carbone de moins que l'acide primitif. Par la cyolisation de ce dernier, on obtient la cétone (B) ; 2° une transformation de l'acide dicarboxylique, avec perte d'acide carbonique, fournissant un acide monocarboxylique à un atome de carbone de moins. Par double décomposition de deux molécules de ce dernier acide, il se forme la cétone (C) ; par celle d'une molécule d'acide dicarboxylique et de deux d'acide monocarboxylique, la cétone (D) ; enfin par celle d'une molécule d'acide monocarboxylique et d'une d'acide acétique, la eétone (A).

Ce sont spécialement les produits A et B qui se produisent en forte quantité lors de la décomposition de sels des acides azélaïque et sébacique, dont on a parlé précédemment et qui ont rendu difficile la purification des cétones cycliques normales formées en même temps.

X. — *Sur l'importance des grands noyaux pour la connaissance des cycles en général.*

A. *Théorie de la tension de A. von Baeyer.*

En terminant, je voudrais encore ajouter quelques considérations sur l'importance que présentent les grands noyaux carbocycliques pour la connaissance des cycles en général (28).

Le fait le plus marquant dans la chimie des composés cycliques est l'énorme prépondérance des noyaux de 5 et 6 chaînons, sur tous les autres ; la cause de ce phénomène réside surtout dans le fait que beaucoup de méthodes permettent d'obtenir les systèmes cycliques à 5 et à 6 chaînons, tandis qu'il en existe très peu pour la préparation de chaînes fermées, d'un nombre plus petit ou plus grand de chaînons et que les rendements qu'elles donnent sont presque toujours inférieurs aux autres. La nature nous fournit d'ailleurs un grand nombre de cycles à 6 chaînons et très peu de cycles possédant moins ou plus de 6 chaînons. En outre, dans les noyaux à 3 ou 4 chaînons, on constate une bien plus grande instabilité des composés vis-à-vis de réactifs qui, dans les mêmes conditions, laissent les noyaux à 5 ou 6 chaînons inaltérés.

La théorie dite « de la tension » de A. von Baeyer (16) donne une explication plausible, sous bien des rapports, de ces phénomènes. Elle a pour base les deux suppositions suivantes : 1° Le modèle de l'atome de carbone donné par van't Hoff et Le Bel, dans lequel les quatre valences sont symétriquement distribuées dans l'espace et font entre elles un angle de 109°28′ ; 2° l'hypothèse que les chaînons d'un cycle carboné sont placés dans un plan, formant ainsi un polygone régulier.

Etant donné que les angles de tels polygones diffèrent toujours de 109°28′, mais que c'est pour les noyaux pentagonaux et hexagonaux que cette différence est la plus faible, alors qu'elle augmente

pour des noyaux plus petits et plus grands, von Baeyer en tire la conclasion qu'il existe dans les noyaux de carbone une tension qui est d'autant plus forte que l'angle du polygone considéré diffère de 109°28'.

La valeur numérique de cette tension devrait être, d'après von Bayer, la mesure de la stabilité et de la facilité d'obtention d'un corps carbocyclique : dans les mêmes conditions, le cycle le plus stable se formera plus facilement qu'un cycle moins stable.

B. *La stabilité et la facilité de formation relatives des cycles.*

Sans entrer dans des détails, il me sera permis de constater ici, que la théorie de la tension s'accorde moins bien avec la facilité de formation des cycles qu'avec leur stabilité relative. Perkin junior (29) a attiré également l'attention sur un autre manque de concordance entre la théorie de la tension et les faits et montré que, en ce qui concerne la stabilité des composés, la théorie correspondait mieux à la réalité pour les cycles à angle de tension positif, c'est-à-dire ceux allant jusqu'à 5 chaînons dans l'anneau, que pour les cycles à angle de tension négatif. Il faut naturellement faire l'observation qu'à ce moment, on ne connaissait que les cycles allant jusqu'à 7 atomes de carbone, aussi les grands cycles carbonés, dont nous venons de parler, furent-ils les bienvenus pour la mise au point de la question. Nous avons indiqué, dans le tableau ci-dessous, la valeur des angles de déflexion de la valence du carbone pour divers noyaux :

Double liaison	+ 54°44'
Noyau à 3 chaînons..........	+ 24 44
— à 4 —	+ 9 44
— à 7 —	— 9 33
— à 15 —	— 23 16
— à 17 —	— 24 41
— à 30 —	— 29 16

Nous avons à notre disposition deux méthodes, l'une chimique, l'autre physique, pour mesurer la stabilité des noyaux de carbone. En ce qui concerne la première de ces méthodes, on a constaté que les noyaux à 3 et 4 atomes de carbone sont ouverts, si on les traite par les acides forts, l'acide iodhydrique, par exemple, alors que les noyaux à 5, 6 et 7 atomes subsistent inaltérés. Nous avons chauffé de même les hydrocarbures cycliques à 15,17 et 30 chaînons avec de l'acide iodhydrique et du phosphore à 250°, en tubes scellés et nous avons pu nous rendre compte de leur stabilité absolue vis-à-vis de ces réactifs. La méthode physique de mesure de la stabilité consiste à doser la chaleur de combustion. On peut imaginer, en effet, pour le noyau, une teneur en énergie potentielle d'autant plus forte que la déviation de la valence est plus grande. Afin d'avoir des valeurs comparables pour les chaleurs de combustion des différents hydrocarbures cycliques, il est préférable, selon Hückel (30), de diviser la valeur de la chaleur de combustion du composé, par le nombre des chaînons de l'anneau ; on obtient ainsi la valeur de

la chaleur de combustion d'un groupe CH^2; celle-ci correspond pour :

L'éthylène à	170	Cal. par	mol.-gr.
Le triméthylène à	168,5	—	—
Le tétraméthylène à	165,5	—	—
Le pentaméthylène à.....	159	—	—
L'hexaméthylène à.......	158	—	—
L'heptaméthylène à......	157,8	—	—

Tandis que dans les noyaux stables, la chaleur de combustion d'un groupe méthylène est la même que dans une chaîne aliphatique, soit environ 158 calories par mol.-gr., les valeurs trouvées pour les noyaux de 3 et 4 chaînons se rapprochent de celle de l'éthylène, qui peut être considérée, d'après von Baeyer, comme un cycle à 2 chaînons.

On retrouve donc dans la suite des chaleurs de combustion, le même ordre que dans celle des angles de tension.

P. Schläpfer, de Zurich, a eu l'amabilité de déterminer la chaleur de combustion de quelques-unes de nos substances à grandes chaînes carbocycliques. En additionnant les valeurs des chaleurs de combustion moléculaires avec celles des chaleurs de fusion et de vaporisation, estimées approximativement et ne faisant ensemble, pas plus de 1 0/0 de la chaleur de combustion, on obtient pour le groupe méthylène, dans les noyaux à 8, 15 et 17 chaînons, une valeur de 157,5 cal. environ par mol.-gr., comme chaleur de combustion. La méthode physique s'accorde donc avec la méthode chimique, pour démontrer la complète stabilité des grands noyaux carbocycliques.

C. *La situation des grands cycles dans l'espace. Les lois de leur formation.*

Il y a déjà longtemps, du reste, Sachse (31) et plus tard Mohr (32), ont proposé une modification à la théorie de la tension de A. von Baeyer, fournissant une explication de ce fait.

Si l'on renonce à la supposition de von Baeyer de placer tous les chaînons des noyaux de plus de 5 atomes de carbone dans un plan, il est alors possible de construire pour les noyaux de 6 ou plus de 6 chaînons, des modèles sans tension. Les noyaux à nombre pair de chaînons sont constitués selon le réseau du diamant, tandis que pour ceux à nombre impair, on peut, en employant le modèle du tétraèdre, construire également des modèles sans tension. La constatation de Hückel de l'existence de la modification trans pour le décahydro-naphtalène (33) et le décahydro-indène (34) pouvait déjà être considérée comme une preuve de la valeur de la théorie de Sachse et Mohr; toutefois, comme nous avons affaire dans ces cas, à un système bicyclique, il ne semble pas que l'on puisse en tirer une déduction absolue pour des systèmes monocycliques, peut-être plus flexibles.

Pour expliquer la façon de se comporter des diols cis et trans du cyclopentane, du cyclohexane et du cycloheptane, envers la con-

dactibilité de l'acide borique (35), ainsi que leur aptitude à former des acétals cycliques avec l'acétone (36-38), Böeseken et ses collaborateurs ont déjà employé des modèles de noyaux à 6 et 7 chaînons disposés dans l'espace.

Bien que ces interprétations paraissent claires, elles ne sont cependant pas fondées d'une façon complètement satisfaisante, aussi la stabilité de nos grands noyaux est-elle une preuve complémentaire bienvenue de la valeur générale de la théorie de Sachse et Mohr.

C'est cette stabilité des grands cycles qui nous fait abandonner la théorie de von Baeyer en ce qui concerne la concordance entre la stabilité et la facilité de formation des chaînes cycliques ; la stabilité d'un tel corps n'est pas la cause principale de la facilité de sa formation (28).

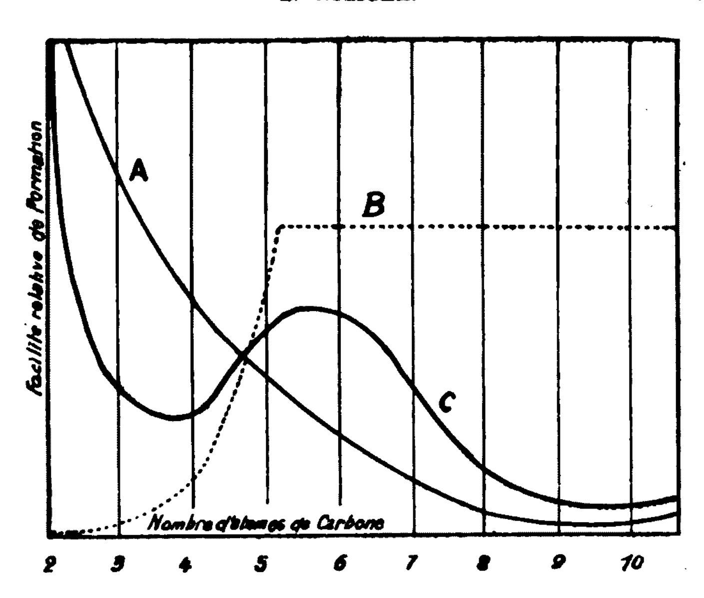
Il est impossible, pour le moment du moins, de donner une loi quelque peu générale, sur la formation des cycles ; les particularités des réactions chimiques qui les engendrent sont, en effet, la cause de trop d'irrégularités et de règles spéciales.

Nous avons essayé (28) cependant de donner une explication approximative de la facilité relative de formation des différents cycles. Pour cela, il faut attribuer à cette facilité de formation une grandeur qui soit comparable et faire abstraction de diverses irrégularités, en prenant une moyenne des rendements obtenus par les différentes méthodes selon lesquelles on peut produire un cycle. Si l'on traduit par une courbe approximative les variations de la facilité de formation des cycles jusqu'à 10 chaînons, on s'aperçoit que cette courbe présente deux maxima : le premier est relatif à la double-liaison, dont la facilité de formation est plus grande que celle de tous les corps carbocycliques et le deuxième concerne les noyaux de 5 et 6 chaînons.

On peut interpréter cette courbe en la considérant comme la résultante de deux composantes A et B.

La composante A favorise la formation des petits noyaux, la facilité de production d'un cycle étant vraisemblablement d'autant plus grande que les atomes de carbone devant participer à cette formation, se trouvent plus rapprochés. La composante B, favorise la formation des cycles sans tension, car ceux-ci sont obtenus avec un minimum de travail nécessaire à la déviation des valences de leur position normale ; ce travail doit être égal pour tous les noyaux, à partir de celui comportant 6 chaînons.

Cependant cette interprétation n'explique pas l'augmentation du rendement en cétone cyclique qui a été observée à partir du minimum existant pour les noyaux de 10 et 11 chaînons ; il faut aussi considérer que ces rendements peuvent dépendre aussi bien de la situation des cycles dans l'espace que de la constitution des sels employés pour la cyclisation. En outre, comme il l'a été dit, on ne peut conclure sur la facilité de formation d'un cycle que s'il s'agit d'une moyenne de plusieurs méthodes expérimentales. Afin de démontrer ce dernier point et de prouver à quelles erreurs on s'expose en établissant une conclusion sur la facilité de formation d'un cycle, en se basant sur une seule réaction, nous avons placé



dans le tableau suivant, les rendements en cétones cycliques, obtenus en chauffant les sels de calcium et de thorium de divers aeides dicarboniques :

Sel	Acide adipique	Acide pimélique	Acide subérique	Acide azélaïque
Calcium.......	45 0/0	40-50 0/0	35 0/0	5 0/0
Thorium	15 0/0	70 0/0	50 0/0	20 0/0

La situation dans l'espace d'une chaîne aliphatique ainsi que celle du cycle correspondant, jouent en tout cas un rôle important pour la facilité de la cyclisation. Si l'on considère un cycle dans l'espace, construit selon le principe du tétraèdre, on constate que plus le nombre de chaînons du noyau est grand, plus, en général, également est grande, ia possibilité d'existence théorique de formes du cycle; pour le moment, on ne sait pas parmi toutes ces formes possibles, quelle est la véritable et celle-ci n'est peut-être pas autre chose qu'un mélange en équilibre de plusieurs formes. Par contre nous pouvons avoir une idée nette sur le volume occupé dans l'espace par les chaînes aliphatiques d'une part, et les cycles correspondants d'autre part, en comparant les volumes moléculaires de ces composés, calculés d'après la formule $\frac{M}{d}$. Pour faciliter la comparaison, il est recommandable de réduire les volumes moléculaires au volume relatif d'un groupe méthylène. On obtient cette valeur dans la série des hydrocarbures cycliques en divisant le

volume moléculaire par le nombre de chaînons; on arrive à peu près au même résultat en partant du volume moléculaire de la cétone, étant donné que le groupe cétonique possède presque le même volume relatif que le groupe méthylène.

Dans la série aliphatique, le volume du méthylène est égal, d'après le résultat de nombreuses observations, à 16,1, en moyenne, à 20°. Dans les séries des hydrocarbures et des cétones cycliques on a observé les valeurs suivantes :

Nombre de chaînons.....	4	5	6	7	8	9
Hydrocarbures..........	20,4	18,8	18,0	17,3	16,8	
Cétones.................	18,7	17,7	17,2	16,8	16,4	16,2
Nombre de chaînons.....	10	11-13	15	17	21	29
Hydrocarbures..........			16,1	16,1		
Cétones.................	16,0	16,2	16,0	16,1	16,3	16,3

On constate donc, jusqu'au noyau à 10 chaînons, une diminution continue du volume du méthylène cyclique qui, après avoir atteint la valeur du volume dans la série aliphatique, égale à 16,1 environ, reste ensuite à peu près constant. Tandis que les groupes CH^2 des chaînes cycliques à plus de 9 chaînons et des chaînes aliphatiques occupent un volume égal dans l'espace, on remarque que les petits cycles remplissent moins complètement l'espace.

Les cycles inférieurs sont donc autrement disposés dans l'espace que les noyaux à grand nombre de chaînons; il résulte de cette constatation une déduction concernant la constitution des cycles dans l'espace : tandis que pour les cycles inférieurs, jusqu'à 6 chaînons, on peut considérer les éléments de la chaîne comme étant disposés à la périphérie d'un cercle, il faut admettre pour ceux à grand nombre de chaînons, une disposition différente du cercle et plus ou moins allongée.

Nous commençons ainsi à effleurer les secrets de la nature et je ne voudrais pas terminer, Mesdames et Messieurs, sans exprimer l'espoir qu'il m'a été peut-être possible, au cours de cet exposé, de vous montrer la source abondante d'impulsions précieuses, que présente, tant pour la chimie pratique que pour la chimie théorique, l'étude des composés naturels.

BIBLIOGRAPHIE

1. *D. ch. G.*, t. **24**, p. 2836 (1891).
2. *Helv. chim. Acta*, t. **11**, p. 152 (1928).
3. G. Cohn, *Die Riechstoffe*, Braunschweig, p. 35 (1924).
4. Dans une brochure « Notice sur l'exaltone et d'autres produits à odeur de musc », éditée par la Maison M. Naef et C°, Genève, on trouve des indications plus détaillées sur quelques points relatés ici brièvement.
5. *J. prakt. Ch.* (2). t. **73**, p. 488 (1906).
6. *D. ch. G.*, t. **33**, p. 1903 (1900).

7. Brevet allemand 279.313 (de 1912) et *Chemiker-Zeitung*, t. **39**, p. 538 (1915).
8. Les travaux originaux sur la constitution de la civettone se trouvent dans *Helv. chim. Acta.*, t. **9**, p. 230 (1926) et t. **10**, p. 695 (1927).
9. Les travaux originaux sur la constitution de la muscone se trouvent dans *Helv. chim. Acta*, t. **9**, p. 715 et p. 1008 (1926)
10. *Ann. Chem.*, t. **275**, p. 363 (1893) et *D. ch. G.*, t. **31**, p. 1957 (1898).
11. *Ann. Chem.*, t. **307**, p. 375 (1899).
12. *Ann. Chem.*, t. **353**, p. 328 (1907).
13. *D. ch. G.*, t. **44**, p. 3424 (1911).
14. *D. ch. G.*, t. **40**, p. 3277 (1907).
15. *D. ch. G.*, t. **40**, p. 3876 et 3980 (1907).
16. *D. ch. G.*, t. **18**, p. 2277 (1885) et t. **23**, p. 1272 (1890).
17. Sur les noyaux à 8 et 9 chaînons : *Helv. chim. Acta*, t. **9**, p. 339, 389, 399 (1926).
18. Sur les noyaux à 10-18 chaînons : *Helv. chim. Acta*, t. **9**, p. 219 (1926).
19. Sur les noyaux à 16, 18 et 30 chaînons : *Helv. chim. Acta*, t. **11**, p. 496 (1928).
20. Sur les noyaux à 10, 11, 20 et 22 chaînons : *Helv. chim. Acta*, t. **11**, p. 670 (1928) (publié après la date de la conférence).
21. Les travaux sur les noyaux à 19, 21 et 29 chaînons seront publiés prochainement dans *Helv. chim. Acta*.
22. *Helv. chim. Acta*, t. **9**, p. 264 (1926).
23. *Helv. chim. Acta*, t. **11**, p. 686 (1928), (publié après la date de la conférence).
24. Sur la synthèse des autres acides méthylés voir : *Helv. chim. Acta*, t. **10**, p. 680 et 691 (1927).
25. *Helv. chim. Acta*, t. **9**, p. 1074 (1926) et t. **10**, p. 113 et 167 (1927); une dernière partie de ces travaux sera publiée prochainement dans le même périodique.
26. *D. ch. G.*, t. **60**, p. 902 (1927).
27. Une publication de nos travaux dans ce domaine paraîtra prochainement dans les *Helv. chim. Acta*.
28. Les travaux concernant cette partie de la chimie des grands noyaux ne sont encore publiés que partiellement dans les *Helv. chim. Acta*, t. **9**, p. 499 (1926).
29. *D. ch. G.*, t. **35**, p. 2105 (1902).
30. *D. ch. G.*, t. **53**, p. 1277 (1920).
31. *D. ch. G.*, t. **23**, p. 1363 (1890).
32. *J. prakt. Ch.* (2), t. **98**, p. 315, 349 (1918); t. **103**, p. 316 (1922); t. **107**, p. 391 (1924).
33. *Ann. chem.*, t. **441**, p. 1 (1925) et t. **451**, p. 109 (1926).
34. *Ann. chem.*, t. **451**, p. 132 (1926).
35. *D. ch. G.*, t. **46**, p. 2612 (1913); *Rec. tr. ch. P.-B.*, t. **39**, p. 185 (1920) et t, **40**, p. 553 (1921).
36. *Rec. tr. ch. P.-B.*, *t.* **40**, p. 525, 558 (1921) et t. **41**, p. 327, 722.
37. *D. ch. G.*, t. **55**, p. 3758 (1922) et t. **56**, p. 2411 (1923).
38. *Zeitsch. phys. Ch.*, t, **113**, p. 337 (1924).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 122. — Préparation électrolytique directe du permanganate de potasse; par M. Gaston RAPIN.

(21.9.1928.)

Je me propose d'exposer, dans le présent mémoire, les premiers résultats des recherches que je poursuis, en vue de définir d'une manière précise (le cas échéant, industriellement réalisable) les lignes générales d'un nouveau mode d'obtention du permanganate, par *électrolyse directe d'un silico-manganèse commercial.*

Préparations du permanganate de potasse.

I. *Position de la question.* — Les préparations déjà existantes du MnO^4K sont nombreuses et, pour la plupart, bien connues. Cependant je crois opportun de les rappeler ici, afin de souligner, par voie comparative, l'intérêt que présente, industriellement parlant, la méthode au silico-manganèse que je préconise.

Trois groupes généraux de préparations du MnO^4K :

A. Préparations purement chimiques.

B. Préparations semi-électrolytiques.

C. Préparations électrolytiques proprement dites.

A. *Préparations purement chimiques.* — L'industrie les a complètement abandonnées aujourd'hui. On peut obtenir directement le MnO^4K et pour cela, on traite à chaud, au creuset de fer, le mélange :

$MnO^2 + ClO^3K + KOH$ (dissoute dans le moins d'eau possible).

On peut aussi opérer en deux étapes et obtenir d'abord le manganate vert, par fusion moyennement oxydante à 500°, d'un mélange de KOH et de MnO^2, sur des « taques » en fer ou dans des « trommels ». La masse donne, par lessivage, une liqueur de manganate qu'il s'agit de transformer ensuite, selon :

$$MnO^4K^2 \rightarrow MnO^4K$$

Cette transformation peut s'effectuer par l'une des réactions suivantes :

a) Action du chlore (réaction de Stadeler) :

$$2K^2MnO^4 + Cl^2 \rightarrow 2KMnO^4 + 2KCl$$

b) Action du CO^2 (réaction de Scheele, Chevillot, Edwards) :

$$3K^2MnO^4 + 2CO^2 \rightarrow 2KMnO^4 + 2CO^3K^2 + MnO^2$$

c) Action de l'ozone (Fr. Baeyer et Cie, Br. all. 118.232) :

$$H^2O + 2K^2MnO^4 + O^3 \rightarrow 2KMnO^4 + 2KOH + O^2$$

B. *Préparations semi-électrolytiques.* — La préparation semi-électrolytique de MnO^4K^2 s'est substituée, dans les usines allemandes notamment, à la fabrication chimique. *L'électrolyse n'intervient que dans la dernière phase de la préparation*, à savoir : transformation du manganate en permanganate. On fabrique donc, par voie chimique, le MnO^4K^2 et on le soumet ensuite à la transformation électrolytique. Celle-ci participe des avantages de l'oxydation par l'ozone : elle sépare sous forme de KOH, à la cathode, une portion du K présent et ne fournit pas (théoriquement) de MnO^2.

L'équation de la transformation est la suivante :

$$2K^2MnO^4 + O + H^2O \rightarrow 2KMnO^4 + 2KOH$$

soit, en langage d'ions :

$$2\left|\overset{=}{MnO^4}\right| + H^2O + O \rightarrow 2\left|\overset{-}{MnO^4}\right| + 2\left|\overset{-}{OH}\right|$$

La première application industrielle de la permanganatation électrolytique est due à la firme Schering, qui inventa un procédé à diaphragme de ciment [Br. All. 28782 (1884)] [Voir aussi Kempf Br. Am. 326.657 (1885)]. Plus tard, les salines de Stassfurth ont breveté un mode de travail, également caractérisé par l'usage de diaphragmes [1]. Le bac à électrolyse est caractérisé par un fond à plans inclinés, sur lequel se forme le dépôt cristallin de MnO^4K.

Deissler [Br. All. 105.008] a préconisé le premier, la suppression des diaphragmes. Les travaux de Askenasy et Klonowsky semblent confirmer qu'il est possible de supprimer, sans inconvénient, les diaphragmes dans la permanganation semi-électrolytique [2].

D'après Billiter, la réalisation pratique de ce mode de préparation du MnO^4K, est la suivante :

On pulvérise MnO^2 aussi finement que possible ; on en fait une bouillie épaisse avec KOH ; on sèche jusqu'à obtention d'un gâteau dur. On chauffe à 500° jusqu'à ce qu'une prise d'essai, prélevée à la fusion, titre au minimum 75 0/0 de MnO^4K^2. Après refroidissement, le produit de la fusion est épuré, dans des récipients en fer, par une lessive de potasse diluée ; puis, on agite jusqu'à obtention d'une solution titrant au minimum 9 0/0 de MnO^4K^2 et 5 0/0 de KOH ; on laisse déposer, on filtre, puis on soumet à l'électrolyse.

Tel est le procédé général d'obtention du MnO^4K, procédé modifié de façons diverses par quelques brevets, pour la plupart allemands. On peut dire qu'il est le seul actuellement utilisé dans les usines.

C. *Préparations électrolytiques proprement dites.* — Ces préparations sont très peu connues. Cependant elles sont susceptibles d'applications industrielles intéressantes, parce que bien adaptées à la situation de nos installations électrochimiques. Ces méthodes, sur lesquelles j'insisterai, ont pour principe *l'électrolyse immédiate*

d'une anode de Mn métallique ou, plus généralement, d'un *mangano-alliage*, en bain aqueux d'un sel ou d'un hydroxyde de potasse.

a) *Procédé type Lorenz.* — Lorenz, le premier, proposa vers 1900, une méthode d'obtention du MnO^4K, consistant à électrolyser une solution alcaline, les anodes étant constituées par du *Mn métallique*. Pour éviter la réduction par H naissant, les cathodes étaient formées de plaques de bioxyde de cuivre. A partir de 1,5 volts seulement, il se forme déjà du MnO^4K à l'anode; cette production devient très énergique quand on arrive à 2 volts. Le MnO^4K cristallise au fond du compartiment anodique où il est recueilli.

Lorenz s'est également servi de *ferro-manganèse*, au lieu de Mn pur, dans la confection de l'anode. Le fer de cet alliage ne gêne pas, car il se transforme exclusivement en oxyde hydraté. Cependant, la formation du MnO^4K est toujours entravée dans ce procédé, car il y a production *à la surface de l'anode, d'une couche de peroxyde de Mn* qu'il est nécessaire d'éliminer de temps en temps, si on veut arriver à un rendement raisonnable [3].

b) *Procédé Griner.* — Ce procédé évite, soi-disant, la formation de MnO^2 à la surface de l'anode. Il s'applique spécialement à la fabrication de MnO^4Na; électrolyte: soude caustique à 36° Bé environ; *anode: carbure de Mn.* Cet ensemble forme le compartiment anodique limité par un poreux, lequel se trouve dans un récipient de plus grandes dimensions, où se trouve suspendue la cathode en tôle de fer. La solution très fortement alcaline de MnO^4Na, obtenue dans ces conditions, contient environ 200 gr. de MnO^4Na par litre [4].

Les études suivantes ont complété les recherches de Lorenz et de Griner:

1° *Production par électrolyse du MnO^4K, à partir de ferro-manganèse.* — Kay Thompson signale [5] qu'il est possible de fabriquer industriellement du permanganate, à partir de ferro-manganèse commercial (75 0/0 environ de Mn) par électrolyse d'une solution de CO^3K^2. La température ne doit pas dépasser 40°C. Densité de courant 0,7 amp./dm². Rendement électrique 17 0/0. *La difficulté est d'éviter le dépôt, sur l'anode, d'oxyde empêchant l'attaque ultérieure de cette électrode.*

2° *Production électrolytique des permanganates de Na et de K à partir du ferro-manganèse.* — Wilson, Horsch et Youtz résument [6] comme suit, le résultat de leurs recherches méthodiques:

Si la teneur en Mn de l'anode est inférieure à 40 0/0, le rendement est nul. Au-dessus de cette tenenr, le rendement augmente avec la richesse en Mn de l'anode. Le ferro-manganèse à 80 0/0 paraît le mieux convenir comme anode industrielle, car l'alliage plus riche que 80 0/0 est trop coûteux. On peut employer comme anolytes, des sels d'acides faibles et les hydroxydes alcalins. Le meilleur anolyte industriel paraît être une solution de carbonate alcalin; on obtient ainsi un permanganate exempt de manganate et d'autres sels. La température d'électrolyse ne doit pas dépasser 20°C; une température plus élevée entraîne une diminution du rendement en courant et provoque sur l'anode, la formation d'*une pellicule isolante*.

La consommation d'énergie minimum correspond à une densité de courant d'environ 6 amp./dm^2, mais la densité de courant de fonctionnement optimum est un peu plus élevée. Avec des densités de courant plus grandes, le rendement en courant augmente légèrement, mais la consommation d'énergie est plus élevée.

II. *Critique de ces divers procédés.* — Bien que les préparations purement chimiques soient complètement exclues du domaine industriel, je signale qu'elles ne présentent pas d'avantages notables et que, par contre, leurs inconvénients sont nombreux. Ces derniers se résument comme suit : haute température ; attaque des récipients à réaction ; évaporations onéreuses des liqueurs permanganatées ; impureté du produit final, main-d'œuvre.

Quant aux préparations semi-électrolytiques, leur seul avantage est d'utiliser un minerai brut (la pyrolusite) tel qu'il est extrait du sol. La main-d'œuvre est l'inconvénient qui grève le plus, semble-t-il, le prix de revient de ces procédés. Il existe, en effet, deux étapes bien distinctes dans les préparations semi-électrolytiques : 1° Obtention du manganate (opération chimique); 2° obtention du MnO^4K à partir du MnO^4K^2 (opération électrolytique).

Ainsi, aux nouvelles difficultés issues de l'opération électrique, viendront s'ajouter tous les inconvénients déjà signalés, à propos des préparations chimiques.

Que penser des méthodes électrolytiques proprement dites ? Les procédés de Lorenz et de Griner n'ont qu'une valeur historique. Depuis Lorenz, et surtout depuis 1914, les industries métallurgiques ont progressé et évolué ; il y a vingt ou trente ans, la production des mangano-alliages était chose délicate et coûteuse. Les alliages obtenus titraient, au plus, 25-30 0/0 en Mn. La préparation du MnO^4K, ainsi envisagée, ne présentait qu'un intérêt industriel très médiocre, car les rendements obtenus étaient déplorables. Aujourd'hui, au contraire, grâce à l'emploi de fours électriques à grande puissance, les mangano-alliages sont jetés par tonnes sur le marché. On a pu réaliser toute la gamme des teneurs en Mn et les alliages habituellement utilisés (60-70 0/0 Mn) peuvent être cédés dans des conditions très avantageuses. Il n'est donc pas chimérique d'espérer un essor nouveau pour la question si heureusement amorcée par Lorenz.

Dans les méthodes d'obtention du MnO^4K à partir des mangano-alliages, il n'existe, en général, qu'un inconvénient grave : c'est la grosse consommation d'énergie électrique. A cet inconvénient, s'ajoute, dans le cas particulier du ferro-manganèse (d'ailleurs seul cas méthodiquement étudié à ce jour), le fait de la formation à l'anode, d'*une gaine isolante et adhérente d'oxydes de Mn.* A la formation de cette gaine, correspond une diminution considérable de tous les rendements.

Voici donc quels seront, désormais, les avantages du procédé électrolytique proprement dit, si l'on adopte la méthode au silico-manganèse, que je propose :

Obtention immédiate du MnO^4K en une seule étape, séparation de ce MnO^4K sous forme d'un dépôt cristallin ; pas d'attaque des récipients à réaction, température relativement basse, main-d'œuvre

réduite dans de fortes proportions; attaque régulière des anodes (de silico-manganèse) sans qu'il y ait formation de gaine isolante.

Mais, on peut objecter que la fabrication du silico-manganèse peut être considérée comme une première étape de la préparation du MnO^4K par ce procédé. Il me serait facile de démontrer qu'en réalité une usine spécialisée dans la fabrication du silico-manganèse peut greffer sur son industrie une fabrication de MnO^4K sans qu'il en résulte une majoration considérable du prix de revient de ce MnO^4K. Il semble donc que ce nouveau traitement du silico-manganèse soit une opération industrielle avantageuse pour les usines électrochimiques de montagne.

Méthodes aux mangano-alliages.

Influence de l'état physique de l'anode sur la formation du MnO^4K. — Le principe des oxydations électrolytiques est bien connu : l'électrolyte étant une solution aqueuse de KOH, les phénomènes observés sont schématisés comme suit :

$$\overset{+}{K} + H^2O \rightarrow KOH + H\nearrow \quad \text{(catode)}$$

$$\overset{-}{OH} + \overset{-}{OH} \rightarrow H^2O + O\nearrow \quad \text{(anode)}$$

Cet oxygène transforme le Mn anodique en MnO^4K par une série d'étapes plus ou moins complexes, que je n'étudierai pas dans le présent travail.

Les auteurs qui se sont préoccupés de la question n'ont pas songé à l'influence que pouvait avoir l'*état physique de l'anode* sur la formation du MnO^4K. Or j'ai reconnu, en utilisant des solutions aqueuses de KOH et de CO^3K^2 (seuls électrolytes préconisés par les auteurs), qu'il n'était pas possible d'obtenir la moindre trace de MnO^4K en constituant l'anode d'un mangano-alliage pulvérisé et tassé. Au contraire, avec une anode faite d'un bloc compact du même mangano-alliage, on obtient immédiatement une formation abondante de MnO^4K.

Mes travaux, touchant ce sujet, n'ont été effectués qu'à l'aide d'une poudre de ferro-manganèse. Je crois cependant que les phénomènes observés sont aussi le fait des mangano-alliages en général et du silico-manganèse en particulier, leur nature ne me paraissant être que d'un ordre purement physique.

J'avais pensé que l'emploi d'une anode de ferro-manganèse pulvérisé devait modifier, en les améliorant, les rendements obtenus par Wilson, Horsch et Youtz. En effet, il est en chimie une observation générale, à savoir : qu'une réaction est d'autant plus parfaite, que les corps en présence sont plus intimement au contact les uns des autres. L'électrolyte imprégnant donc profondément la poudre de ferro-manganèse et l'O gazeux ayant une plus grande surface d'action, je pouvais prévoir une formation plus facile du MnO^4K.

Le système anodique employé était constitué par les éléments suivants (*fig.* 1) :

1° Un poreux extérieur de 6 cm. de hauteur, perforé de 25 gros trous (chacun de 3 mm. de diamètre);

2° Une paroi interne formée par un cylindre de carton d'amiante perforé d'une multitude de petits trous;

3° Une couche légère de coton de verre obturant le fond convenablement perforé du poreux.

(Un tel panier ne possédait aucune des propriétés d'un diaphragme). L'intérieur était garni de poudre ferro-manganésée fortement tassée autour d'une lame de Pt, en relation avec le positif du générateur électrique.

Un tel système présentait les avantages suivants : il évitait la dispersion de la poudre anodique au sein de l'électrolyte ; il permettait un excellent contact entre la poudre, l'O, l'électrolyte ; il n'augmentait pratiquement pas la résistance électrique du circuit.

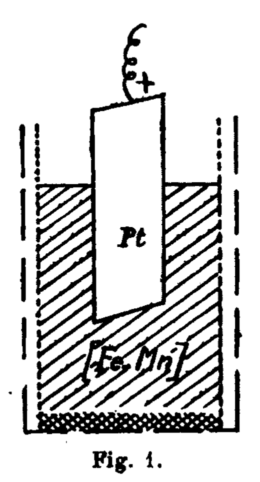


Fig. 1.

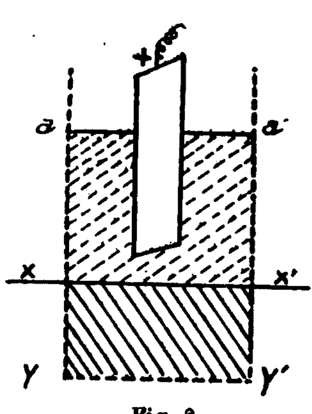


Fig. 2.

Une lame en tôle de fer, isolée par un poreux (jouant celui-ci, le rôle de diaphragme), formait le système cathodique. Donc, pas de réduction par H naissant.

1er essai. — L'opération s'est poursuivie dans les conditions suivantes: on a électrolysé 600 cc. environ d'une solution aqueuse de KOH à 35° Bé (480 gr. KOH 0/00); on a chargé le poreux anodique de 130 gr. de ferro-manganèse pulvérisé. Intensité du courant 3,5 amp. Voltage moyen aux bornes de l'électrolyseur 6-7 volts. La température du bain a été maintenue entre 15 et 25° C. Durée de l'électrolyse : 40 heures environ.

Dès le début de l'électrolyse, la poudre s'imbibe d'électrolyte et forme alors un tout visqueux qui se boursoufle sous l'action de l'O dégagé. (Ce dégagement a paru se produire à peu près uniquement au voisinage de la lame platinée). A priori, on peut dire cependant que le volume d'oxygène ainsi libéré est moindre que la moitié du volume d'hydrogène libéré à la cathode. Une partie de l'O est donc absorbée par la poudre métallique, en vue d'une oxydation qu'il reste encore à préciser.

On peut observer qu'il se produit surtout des oxydes de Mn (en particulier MnO^2) qui provoquent le brunissement de l'électrolyte, celui-ci tenant en suspension plus ou moins colloïdale, de petites quantités de ces oxydes. Après 10 heures d'électrolyse, le bain prend une teinte verte qui paraît aller en s'approfondissant. Il se dégage toujours un peu d'oxygène à l'anode. Je n'ai noté aucun changement du bain pendant les 30 dernières heures. Il ne s'est donc pas formé, même au contact immédiat de l'anode (maximum d'oxydation) la moindre trace de MnO^4K; en somme, l'opération n'a produit que du MnO^2 et du MnO^4K^2 vert. De plus, ayant isolé le bain obtenu après les 40 heures d'électrolyse et l'ayant progressivement chauffé jusqu'à 60-70° C, j'ai pu constater que la stabilité du MnO^4K^2 obtenu dans les conditions précitées, ne résistait pas à cette température. La teinte verte a disparu en effet, pour faire place à un dépôt d'oxydes de Mn plus ou moins hydratés.

Dans mon système d'anode, seule la portion $aa'xx'$ (*fig.* 2) de la poudre a été affectée par l'oxydation. Cette région est constituée par un produit noir à reflets bleutés, de consistance visqueuse quand il est humide. Desséché, ce même produit est une poudre brun marron, formée d'oxydes complexes de Mn, de Fe et d'une notable proportion de métal non attaqué.

Quant à la portion $xx'yy'$ de la poudre métallique, elle ne m'a pas paru profondément modifiée par l'oxydation électrolytique. A peu de chose près, elle a gardé son aspect initial (gris bleu). Il est donc probable que le courant électrique n'a pas traversé cette région de l'anode.

2e essai. — Le présent essai a été réalisé pour obtenir une confirmation des résultats acquis. Les conditions de l'expérience ont été à peu près identiques à celles de l'essai I ; seules, les proportions des corps réagissants ont été diminuées.

Volume de l'électrolyte : 350 cc. (solution aqueuse de KOH à 35-36° Bé). Poids de ferro-manganèse pulvérisé : 25-30 gr. Température moyenne : 15° C. Intensité du courant : 3-3,5 amp. Durée de l'électrolyse : 25 heures.

Dès le début, le bain prend une teinte vaguement verte qui peu à peu s'approfondit. Mais au bout de quelques heures, sans avoir modifié en rien les conditions de l'électrolyse, la teinte verte a progressivement disparu pour faire place à un produit brun qui s'est déposé au fond de l'électrolyseur. Quant au liquide surnageant, il est demeuré à peu près incolore. Le MnO^4K^2 s'est donc décomposé spontanément.

J'ai refait plusieurs autres de ces essais en modifiant, soit la concentration de l'électrolyte, soit l'intensité du courant, soit encore la température ; jamais je n'ai pu obtenir d'une manière nette le MnO^4K^2 (à plus forte raison le MnO^4K) qui cependant s'était bien formé dans l'essai I.

3e essai. — Ces observations déconcertantes m'ont conduit à examiner si la formation du MnO^4K n'était pas entravée dans mes expériences précédentes par une action catalytique du carton d'amiante. Pour m'en assurer, j'ai construit un petit electrolyseur d'où étaient exclus poreux et carton d'amiante. L'expérience a

montré que ceux-ci n'influaient en rien. Pour les températures auxquelles j'ai opéré, il ne s'est formé que du MnO^2 en quantité considérable.

4° essai. — J'ai utilisé comme électrolyte un sel alcalin : CO^3K^2. Ce changement n'a guère modifié les produits de l'électrolyse. J'ai constaté, assez fortuitement d'ailleurs, que, dans ce cas, les anodes pulvérisées jouent encore plus mal leur rôle.

Conclusions relatives à cette étude. — Deux remarques importantes à bien souligner : d'une part, l'*inconstance avec laquelle le MnO^4K^2 fait son apparition* dans des conditions expérimentales à peu près identiques ; d'autre part, le phénomène surprenant qui veut que, le *MnO^4K^2 une fois obtenu, il est impossible de le transformer en MnO^4K*, malgré la durée des électrolyses.

Les irrégularités dans l'obtention du MnO^4K^2 sont manifestes. La modification des intensités, des températures, des concentrations, pas plus que la suppression du silicate de l'amiante n'ont apporté d'amélioration notable. Or, de tous les facteurs que j'ai fait varier dans mes électrolyses, un seul est resté constant : c'est l'état physique du ferro-manganèse. Il existe donc une relation certaine entre les phénomènes observés et la présence à l'anode du ferro-manganèse pulvérisé.

Il est probable que toutes les anomalies signalées se rattachent aux causes suivantes :

1° *Mauvaise conductibilité électrique.* — Le courant n'emprunte qu'une voie, celle du platine et à peu près rien ne passe à travers la poudre métallique. D'ailleurs la mauvaise conductibilité des poudres, les phénomènes curieux qu'elles provoquent ne sont pas des faits nouveaux. En font foi, les multiples fours à résistance utilisés en électrothermie et le premier détecteur à limaille de Branly ;

2° *Production des oxydes de manganèse.* — C'est encore une cause de non-conductibilité des poudres de mangano-alliages, mais elle revêt un caractère chimique spécial ;

3° *Phénomènes complexes d'hydrolyse.* — Ils me paraissent être la cause certaine de la disparition du MnO^4K^2 dans mes électrolyses. Peut-être y a-t-il lieu d'envisager, à côté de cette hydrolyse, l'influence de quelques actions catalytiques. Il se pourrait ainsi que les produits anodiques provoquent une décomposition du manganate, de la même façon que H^2O^2 est détruite lorsqu'on y projette des corps poreux (sable, terre d'infusoire).

Emploi d'une anode compacte de ferro-manganèse. — Je n'exposerai pas toutes les expériences que j'ai réalisées avec des anodes formées d'un bloc coulé de ferro-manganèse. J'indiquerai seulement que, dans ces conditions, le MuO^4K^2 et le MnO^4K se forment immédiatement avec une intensité remarquable ; que de plus, les circonstances entourant la formation du MnO^4K^2 ou du MnO^4K, ou des deux à la fois, sont très nettes et susceptibles d'être parfaitement définies.

Toutes ces précisions, je m'attache à les obtenir pour ce qui concerne la préparation du MnO^4K à partir d'un silico-manganèse.

Etude spéciale du procédé au silico-manganèse.

En application de mes recherches précédentes, je n'ai utilisé que des anodes formées d'un bloc compact, de silico-manganèse coulé.

Composés remarquables fournis par les électrolyses d'un [*Si-Mn*]. — Pour cette étude on a opéré sur les deux électrolytes suivants : KOH et CO^3K^2. Exception faite pour la nature chimique des bains, toutes les autres conditions sont demeurées identiques dans les essais.

1° *Electrolyse d'une solution aqueuse de KOH* (*38°* Bé). — Dès le début, il y a production simultanée de MnO^4K^2 (vert) et de MnO^4K (rouge). A la fin de l'opération le bain a pris une teinte vert violacé. La filtration, faite sur carton d'amiante, a donné : d'une part, une liqueur où l'on peut retrouver l'excès de potasse, un peu de MnO^4K^2 et de MnO^4K ; d'autre part, un résidu solide constitué comme suit :

a) Un mélange brun-marron d'oxyde de Mn et de Fe ;
b) Du [Si-Mn] de désagrégation non attaqué ;
c) Une abondante proportion de MnO^4K cristallisé.

Quant au Si anodique, il s'est transformé en SiO^3K^2 incristallisable ; il se retrouve donc dans la liqueur filtrée.

2° *Electrolyse d'une solution aqueuse de CO^3K^2* (*38° Bé*). — Cette électrolyse se caractérise par la formation à peu près exclusive de MnO^4K. En fin de réaction, le bain a conservé sa teinte rouge violacé caractéristique. Après essorage, la liqueur filtrée contient : l'excès de CO^3K^2, un peu de MnO^4K, quelques traces de MnO^4K^2. Le résidu solide resté sur le filtre se compose :

a) D'un mélange brun d'oxydes de Mn et de Fe ;
b) Du silico-manganèse de désagrégation ;
c) De cristaux de permanganate ;
d) D'un notable dépôt de silice.

Les résultats suivants différencient donc ces deux types d'électrolyse :

Bain KOH : formation simultanée de MnO^4K et de MnO^4K^2 ; formation de SiO^3K^2 soluble.

Bain CO^3K^3 : formation exclusive de MnO^4K ; dépôt de SiO^2 insoluble.

Ce dépôt est une conséquence de la réaction anodique :

$$SiO^3K^2 + CO^2 \rightarrow CO^3K^2 + SiO^2 \swarrow$$

Dans l'un et l'autre cas, *l'anode de silico-manganèse est régulièrement détruite* par les phénomènes de l'électrolyse ; *il ne se forme pas de gaine isolante à sa surface*. Elle se comporte donc très bien, et ce, pendant toute la durée de l'électrolyse, comme en témoigne la constance du voltage ci-après, relevé au hasard d'une de mes expériences :

1er jour d'électrolyse	:	le voltage varie	: de	7,8 v	(début)	à 5,8 v	(fin)
2e	—	:	—	: de 6,1	—	à 5,7	—
3e	—	:	—	: de 6	—	à 5,6	—
4e	—	:	—	: de 6	—	à 5,9	—
5e	—	:	—	: de 6,4	—	à 6,1	—
6e	—	:	—	: de 6,3	—	à 6,1	—

La supériorité du [Si-Mn] sur le [Fe-Mn] apparaît déjà comme certaine.

Etude méthodique du procédé.

1re série de recherches. Electrolyse d'un [Si-Mn] *coulé, en bain aqueux d'un hydroxyde alcalin ou d'un sel de métal alcalin.*

Rien de particulier à signaler au sujet des analyses : le dosage du MnO^4K a été fait par l'acide oxalique, selon la méthode bien connue. Bien entendu, dans tous les essais, le MnO^4K^2 a été considéré comme donnant du MnO^4K et en conséquence a été dosé comme MnO^4K ; ceci ne modifie en rien les résultats relatifs. Quant au rendement en courant, il a été calculé en se basant sur ce que la formation du MnO^4K, dans ces électrolyses, répond à la réaction :

$$Mn + 4H^2O \rightarrow MnO^4H + 7H$$

Il faut donc $7 \times 26,8$ A. H. pour former $1 MnO^4K$

I. — *Influence de la température.*

Electrolyte CO^3K^2. — Deux appareils A et B sont montés en série. Pour chacun, les conditions de fonctionnement sont identiques, sauf les températures qui diffèrent.

Caractéristiques communes aux deux appareils A et B : volume de l'électrolyte : 200 cc. de solution aqueuse de CO^3K^2 (30° Bé). Intensité du courant traversant les électrolyseurs : 2 amp. Durée de l'électrolyse : 30 h. 1/2. Quantité d'électricité absorbée : 61 amp. heure. Silico-manganèse titrant : 66 0/0 Mn ; 23 0/0 Si.

Les résultats acquis sont résumés dans les tableaux I et II:

Tableau I. — *Électrolyseur A.*

L'appareil marche à froid. Température moyenne.	15° C
Poids de l'anode avant l'essai..................	43,195 gr.
Poids de cette même anode après l'essai	35,303 gr.
Poids du résidu électrolytique débarrassé du MnO^4K..................................	7,104 gr.
Voltage moyen aux bornes de l'appareil.........	8,14 volts
Poids total du MnO^4K issu de l'opération........	3,969 gr.
Puissance moyenne dépensée	16,28 watts
Consommation moyenne d'énergie	496,5 W. H.
[illegible]	[illegible] gr. p. h.

Rendement en matière par rapport au [Si–Mn] disparu à l'anode	50 0/0
Pourcentage de Mn retrouvé sous forme de MnO^4K	26,5 0/0
Rendement en courant	7,7 0/0

Tableau II. — *Électrolyseur B.*

L'appareil marche à chaud. Température moyenne	60-65° C
Poids de l'anode avant l'essai	43,1 gr.
Poids de cette même anode après l'essai	31,958 gr.
Poids du résidu électrolytique débarrassé du MnO^4K	12,1 gr.
Voltage moyen aux bornes de l'appareil	6,7 volts
Poids total du MnO^4K issu de l'opération	3,936 gr.
Puissance moyenne dépensée	13,4 watts
Consommation moyenne d'énergie	408,7 W. H.
Vitesse de désagrégation de l'anode B	0,365 gr. par h.
Rendement en matière par rapoort au [Si–Mn] anodique disparu	35,3 0/0
Pourcentage de Mn retrouvé sous forme de MnO^4K	18,6 0/0
Rendement en courant	7 0/0

Conclusions relatives aux électrolyseurs A et B.

Dans la préparation électrolytique du MnO^4K à partir de silico-manganèse et de carbonate de potasse, une augmentation de température :

1° Augmente la vitesse de désagrégation des anodes;

2° Diminue la tension aux bornes et, par conséquent, la puissance absorbée et la consommation moyenne d'énergie;

3° Diminue le rendement en matière;

4° N'a pas d'influence très marquée sur le rendement en courant.

Electrolyte KOH. — Deux appareils A' et B' sont montés en série. Pour chacun, les conditions de fonctionnement ont été maintenues rigoureusement identiques, sauf pour ce qui concerne les températures. Caractéristiques communes aux deux appareils A' et B' : Volume de l'électrolyte : 200 cc. de solution aqueuse de KOH (30° Bé). Intensité du courant traversant les électrolyseurs : 2 amp. Durée de l'électrolyse : 35 heures. Quantité d'électricité absorbée : 70 A. H. Silico-manganèse titrant : 66 0/0 Mn, 23 0/0 Si.

Résultats acquis, consignés dans les tableaux III et IV.

Tableau III. — *Électrolyseur A'.*

L'appareil marche à froid. Température moyenne.	15–20° C
Poids de l'anode avant l'essai	35,044 gr.
Poids de cette même anode après l'essai	24,958 gr.
Poids du résidu électrolytique débarrassé du MnO^4K	5,56 gr.
Voltage moyen aux bornes de l'appareil	5,96 volts
Poids total du MnO^4K issu de l'opération	8,64 gr.

Puissance moyenne dépensée	11,92 watts
Consommation moyenne d'énergie	417 W. H.
Vitesse de désagrégation de l'anode A'	0,288 gr. par h.
Rendement en matière par rapport au [Si-Mn] anodique disparu	85,5 0/0
Pourcentage de Mn retrouvé sous forme de MnO^4K	45 0/0
Rendement en courant	11 0/0

TABLEAU IV. — *Électrolyseur B'.*

L'appareil marche à chaud. Température moyenne	60-65° C
Poids de l'anode avant l'essai	30,4 gr.
Poids de cette même anode après l'essai	15,682 gr.
Poids du résidu électrolytique débarrassé du MnO^4K	5,757 gr.
Voltage moyen aux bornes de l'appareil	3,52 volts
Poids total du MnO^4K issu de l'opération	18,66 gr.
Puissance moyenne dépensée	7,04 watts
Consommation moyenne d'énergie	246 W. H.
Vitesse de désagrégation de l'anode B'	0,420 gr. par h.
Rendement en matière par rapport au [Si-Mn] anodique disparu	126,5 0/0
Pourcentage de Mn retrouvé sous forme de MnO^4K	67 0/0
Rendement en courant	31,5 0/0

Conclusions relatives aux électrolyseurs A' et B'.

Dans la préparation du MnO^4K par électrolyse d'un silico-manganèse en bain KOH, les avantages d'une élévation de température se traduisent :

1° Par une augmentation de la vitesse de désagrégation des anodes ;

2° Par une diminution notable de la tension aux bornes, par suite de la puissance absorbée et de la consommation d'énergie ;

3° Par une augmentation considérable du rendement en matière ;

4° Par une amélioration satisfaisante du rendement en courant. Désormais, celui-ci devient intéressant.

II. — *Influence de la concentration de l'électrolyte.*

Electrolytes à égales concentrations moléculaires. — J'ai préparé deux solutions aqueuses, sensiblement 6 fois normales : l'une de KOH, l'autre de CO^3K^2.

La solution 6 *n* de KOH contient 340 gr. KOH 0/00 et marque 23° Bé. La solution 6 *n* de CO^3K^2 contient 415 gr. CO^3K^2 0/00 et marque 31° Bé.

A l'exception de la nature chimique des bains, toutes les autres conditions sont identiques pour les deux électrolyseurs A_1 et B_1. Ainsi, les caractéristiques communes aux deux appareils sont :

Température moyenne : 30-40° C; volume d'électrolyte 300 cc. ; durée de l'électrolyse : 29 h. 3/4; intensité du courant traversant

les électrolyseurs : 3 amp. ; quantité d'électricité absorbée : 89,25 A.H. Silico-manganèse titrant 66 0/0 Mn, 23 0/0 Si.

Voir tableaux V et VI :

TABLEAU V. — *Électrolyte KOH(6n). Appareil A_1.*

Poids de l'anode avant l'essai	22,835 gr.
Poids de cette même anode après l'essai	9,22 gr.
Voltage moyen aux bornes de l'appareil	5,44 volts
Poids du résidu électrolytique débarrassé du MnO^4K	2,969 gr.
Poids total du MnO^4K issu de l'opération	21,58 gr.
Puissance moyenne dépensée	16,32 watts
Consommation moyenne d'énergie	485,5 W. H.
Vitesse de désagrégation de l'anode A_1	0,457 gr. par h.
Rendement en matière par rapport au [Si-Mn] anodique disparu	158,5 0/0
Pourcentage de Mn retrouvé sous forme de MnO^4K	83,6 0/0
Rendement en courant	28,6 0/0

TABLEAU VI. — *Électrolyte CO^3K^2 (6n). Appareil B_1.*

Poids de l'anode avant l'essai	27,709 gr.
Poids de cette même anode après l'essai	19,743 gr.
Voltage moyen aux bornes de l'appareil	9,48 volts
Poids du résidu électrolytique débarrassé du MnO^4K	10,435 gr.
Poids total du MnO^4K issu de l'opération	1,726 gr.
Puissance moyenne dépensée	28,44 watts
Consommation moyenne d'énergie	846 W. H.
Vitesse de désagrégation de l'anode B_1	0,267 gr. par h.
Rendement en matière par rapport au [Si-Mn] anodique disparu	21,5 0/0
Pourcentage de Mn retrouvé sous forme de MnO^4K	11,4 0/0
Rendement en courant	2,1 0/0

Conclusions relatives aux électrolyseurs A_1 et B_1.

Il serait infiniment plus avantageux, dans l'industrie du MnO^4K à partir du silico-manganèse, d'employer comme électrolyte un bain de KOH, plutôt qu'une solution carbonatée. Les avantages sont surtout marqués : dans les rendements en matière et en courant, la vitesse d'attaque de l'anode, la consommation moyenne d'énergie.

Mes observations m'ont conduit à admettre que : si dans l'électrolyseur B_1 (à anolyte CO^3K^2) le bain anodique était uniquement formé de CO^3K^2 [et non du mélange $CO^3K^2 + KOH$ (cette potasse pouvant provenir de la cathode)], les divers rendements seraient encore plus diminués. Le carbonate est donc peu propice à une opération industrielle.

Electrolytes de même nature, à concentrations moléculaires différentes. — J'ai monté en série deux électrolyseurs contenant : A_2

une solution aqueuse de KOH marquant 30° Bé, et B_2, une solution aqueuse de KOH marquant 52° Bé. Ces deux appareils fonctionnent dans des conditions identiques, qui sont :

Température 30-40° C ; volume de l'anolyte 200 cc. ; intensité du courant : 3 amp. ; durée de l'électrolyse 20 heures ; quantité d'électricité absorbée 60 A.H. ; silico-manganèse titrant 66 0/0 Mn et 23 0/0 Si.

Voir tableaux VII et VIII :

TABLEAU VII. — *Électrolyseur A_2.*

Anolyte KOH marquant 30° Bé.	
Poids de l'anode A_2 avant l'essai	33,867 gr.
Poids de cette même anode après l'essai	25,473 gr.
Voltage moyen aux bornes de l'appareil	5,53 volts
Poids du MnO^4K issu de l'opération	11,4 gr.
Puissance moyenne dépensée	16,59 watts
Consommation moyenne d'énergie	331,8 W. H.
Vitesse de désagrégation de l'anode A_2	0,419 gr. par h.
Rendement en matière par rapport au [Si-Mn] anodique disparu	136 0/0
Pourcentage de Mn retrouvé sous forme de MnO^4K	71,6 0/0
Rendement en courant	22,4 0/0

TABLEAU VIII. — *Électrolyseur B_2.*

Anolyte KOH marquant 52° Bé.	
Poids de l'anode B_2 avant l'essai	31,529 gr.
Poids de cette même anode après l'essai	25,594 gr.
Voltage moyen aux bornes de l'appareil	6,176 volts
Poids du MnO^4K issu de l'opération	6,92 gr.
Puissance moyenne dépensée	18,5 watts
Consommation moyenne d'énergie	370,5 W. H.
Vitesse de désagrégation de l'anode B_2	0,296 gr. par h.
Rendement en matière par rapport au [Si-Mn] anodique disparu	116,5 0/0
Pourcentage de Mn retrouvé sous forme de MnO^4K	61,5 0/0
Rendement en courant	13,3 0/0

Je me suis appliqué à démontrer que les résultats numériques (en particulier les voltages) relevés pour A_2 et B_2, ne sont pas influencés par la résistance des poreux cathodiques, mais qu'au contraire, ils sont une conséquence spécifique de la nature de l'électrolyse. A cet effet, j'ai fait fonctionner deux électrolyseurs : A'_2 muni du poreux cathodique utilisé pour B_2 et B'_2 muni du poreux cathodique utilisé pour A_2.

On peut observer que la relativité des résultats est constante.

Facteurs communs aux deux électrolyseurs : Température 30-40° C ; volume de l'anolyte 200 cc. ; intensité du courant 3 amp. ; durée de l'électrolyse 31 h. 1/2 ; quantité d'électricité absorbée : 94,5 A. H. Silico-manganèse titrant 66 0/0 Mn ; Si 23 0/0.

Voir tableaux IX et X :

TABLEAU IX. — *Électrolyseur A'_2.*

Anolyte, KOH marquant 30° Bé. Poreux catodique de B_2.

Poids de l'anode A'_2 avant l'essai	28,405 gr.
Poids de cette même anode après l'essai	16,843 gr.
Voltage moyen aux bornes de l'appareil	5,57 volts
Poids du MnO^4K issu de l'opération	18,76 gr.
Puissance moyenne dépensée	16,71 watts
Consommation moyenne d'énergie	526 W. H.
Vitesse de désagrégation de l'anode A'_2	0,367 gr. par h.
Rendement en matière par rapport au [Si-Mn]	162 0/0
Pourcentage de Mn retrouvé sous forme de MnO^4K	85,5 0/0
Rendement en courant	23,1 0/0

TABLEAU X. — *Électrolyseur B'_2.*

Anolyte KOH marquant 49° Bé. Poreux catodique de A_2.

Poids de l'anode B'_2 avant l'essai	32,938 gr.
Poids de cette même anode après l'essai	22,350 gr.
Voltage moyen aux bornes de l'appareil	6,51 volts
Poids de MnO^4K issu de l'opération	11,96 gr.
Puissance moyenne dépensée	19,53 watts
Consommation moyenne d'énergie	615 W. H.
Vitesse de désagrégation de l'anode B'_2	0,336 gr par h.
Rendement en matière par rapport au [Si-Mn]	113 0/0
Pourcentage de Mn retrouvé sous forme de MnO^4K	59,5 0/0
Rendement en courant	14,7 0/0

Conclusions relatives aux appareils A_2-B_2 et A'_2-B'_2.

Contrairement à ce qu'on aurait pu penser, une augmentation trop exagérée de la concentration de l'électrolyte KOH, est totalement désavantageuse dans cette fabrication électrolytique du MnO^4K. Ce qu'il convient, en outre, de bien remarquer, c'est que l'électrolyse avec anode de [Si-Mn] d'une solution trop concentrée de KOH, ne fournit à peu près exclusivement que du MnO^4K^2. Ainsi donc : les 6,92 et 11,96 grammes de MnO^4K issus respectivement des opérations B_2 et B'_2, dérivent du MnO^4K^2 électrolytique formé directement dans ces opérations. (A ce sujet, je rappelle qu'en milieu acide, le MnO^4K^2 se transforme en MnO^4K avec dépôt de MnO^2, selon la réaction ionique) :

$$3\,\left|\overset{--}{MnO^4}\right| + 4\,\left|\overset{+}{H}\right| \rightarrow H^2O + 2\,\left|\overset{-}{MnO^4}\right| + MnO^2(H^2O) \quad [7]$$

Quant aux voltages de B_2 et B'_2, respectivement plus élevés que ceux de A_2 et A'_2, ils constituent une anomalie qui s'explique, en admettant qu'on a dû dépasser pour les bains B_2 et B'_2, la limite de concentration, pour laquelle leur conductibilité électrique est maximum.

Conclusions générales.

Il résulte de l'état actnel de mes recherches que, pour préparer le plus avantageusement possible le MnO^4K, à partir du silico-manganèse commercial à 66 0/0 de Mn, il convient :

1° D'employer comme électrolyte un bain aqueux de KOH et d'être très prudent dans l'utilisation du CO^3K^2;

2° D'opérer à température relativement élevée (ne pas dépasser 70-75° C). La température la plus avantageuse me paraît être celle qui est fournie automatiquement par l'effet Joule du courant circulant dans le bain : ainsi 30°-40°-45° pour une intensité 2-3 amp. et une densité du bain correspondant à 30° B ;

3° De ne pas exagérer la concentration de l'électrolyte.

Je crois, en outre, pouvoir affirmer qu'il est indispensable d'utiliser, dans ces préparations électrolytiques du MnO^4K, des anodes faites d'un bloc compact de silico-manganèse. Mes recherches continuent.

Références.

[1] *Salzbergverk Neu Stassfurth*, Br. All. 101-710 (1898).
[2] *Principes et applications de l'électrochimie*, O. Dony-Hénault et Gall.
[3]-[4] *Les Industries électrochimiques*, Jean Escard. Edit. 1907, Béranger, p. 138.
[5] Kay Thompson, *Chem. Metall. Engine*, 1919, t. **21**, n. 13, p. 680-681, 3 décembre.
[6] R. E. Wilson, W. G. Horsch et M. A. Youtz, *J. industr. engine Chem.*, 1921, t. **13**, n° 9, p. 763-769, septembre.
[7] F. P. Treadwell, Marcel Boll, *Analyse qualitative*, 4° éd. Dunod, p. 160.

(Laboratoires d'Electrochimie
de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

N° 123. — Dodécanediol-1.12 et carbures linéaires deux fois acétyléniques vrais $C^{13}H^{20}$ et $C^{20}H^{34}$;

par R. LESPIEAU.

(28.9.1928.)

En vue d'obtenir de nouveaux carbures deux fois acétyléniques vrais, j'ai suivi la marche que voici : passage du bromure de pentaméthylène au bromure d'heptaméthylène, formation du dérivé dimagnésien mixte de celui-ci, et addition à ce dérivé du propylène-2.3-dibromé, enfin attaque des corps ainsi formés par la potasse alcoolique.

La première partie, passage du dibromure en C^5 au dibromure en C^7, a déjà été effectuée par M. Dionneau (Thèse, Paris 1914 et *Ann. de Chim.* (9), t. **3**, p. 244, 1915). J'ai bien retrouvé les résultats indiqués par cet auteur, mais j'ai obtenu simultanément d'autres corps non signalés jusqu'ici.

On sait que la formation du dérivé dimagnésien du bromure de pentaméthylène est accompagnée de la production de dérivés $(CH^2)^{5n}(MgBr)^2$ avec *n* égal à 2 et à 3. Ce que j'ai pu observer me donne à penser que *n* peut prendre des valeurs plus élevées encore, par exemple 6, mais je ne puis l'établir avec certitude ; la quantité du dérivé anormal décroît en effet très rapidement quand *n* croît, et l'isolement devient de plus en plus difficile.

J'ai observé qu'avec le bromure d'heptaméthylène les résultats sont du même genre. Quand on fait agir sur la solution magnésienne obtenue un réactif comme CH^2ClOCH^3, ou $CH^2{=}CBr.CH^2Br$, il arrive ceci : une partie du réactif reste inaltérée, ainsi qu'une partie des magnésiens présents ; le réactif réellement utilisé agit en partie sur les deux fonctions magnésiennes d'un même composé, en partie sur une seule. En outre, l'oxygène de l'air, dont il est difficile de se préserver complètement, donne des mono- et des dialcoolates. On a donc finalement des mélanges très complexes, et il faudrait opérer sur des masses extrêmement considérables pour pouvoir arriver à isoler la majeure partie des corps présents après la réaction.

De plus quand on arrive aux composés C^{20} et plus, la distillation devient difficile, il arrive que les points d'ébullition sous 10 mm. dépassent 360°, en sorte que même en surchauffant beaucoup on ne peut laisser qu'une distance assez faible entre le liquide en ébullition et la sortie de la vapeur, dans ces conditions les fractionnements se font très mal Il est vrai qu'alors les produits recueillis cristallisent par refroidissement, mais c'est sous forme de gelées qui ne s'essorent ni par filtration, ni par séjour sur un corps poreux. Dans l'alcool bouillant il y a dissolution, seulement par refroidissement on obtient une sorte d'alcool solidifié se prêtant mal à l'essorage ; après celui-ci d'ailleurs on arrive à des parcelles d'aspect gélatineux, rétablissant la lumière au microscope polarisant, mais ressemblant plus à des masse amiboïdes qu'à des cristaux. L'éther, le benzène dissolvent un peu mieux, sans fournir de meilleurs résultats.

Voici quelques renseignements sur les corps nouveaux obtenus au cours de ce travail.

1° *Produits provenant de l'action de l'éther chlorométhylique sur les magnésiens mixtes que donne le bromure de pentaméthylène.* — Oxyde $CH^3(CH^2)^5OCH^3$. Eb. 124-125°. A 19°, D. = 0,7897, $n_D = 1{,}4065$, R. M. 36,12, théorie 36,16. Cryoscopie acétique 118. C 72,21 ; H 13,90. Ce corps ne peut provenir que d'une réaction de l'éther chloré sur une seule des deux fonctions magnésiennes du composé $BrMg(CH^2)^5MgBr$. J'ai précédemment signalé une demi attaque du même genre dans l'action de ce dimagnésien sur l'épidibromhydrine ordinaire.

— Diméthoxydodécane $CH^3O.(CH^2)^{12}OCH^3$. Dans la thèse de M. Dionneau, p. 88, il est mentionné en note que ce diéther a été obtenu par M. Baudouin, en attaquant par le sodium l'iodure $CH^2I(CH^2)^5OCH^3$, sous forme d'un liquide incolore, Eb. 182° sous 35 mm., fus. 13-14°, D à 18° 0,559. Les constantes que j'ai trouvées sont légèrement différentes : Eb. 156-156°,5 sous 13 mm., fus. 11°,5

très nettement, soit par relèvement de la température lors de la congélation du corps légèrement surfondu, soit par étude de la courbe de réchauffement : à 22°,5 D. = 0,5863, n_D = 1,436, R. M. 70,26, théorie 70,138. C 72,96; H 13,54. Cryoscopie 240.

La Faculté libre d'Angers ayant bien voulu m'envoyer ce qu'il lui restait du produit de M. Baudouin, trois petits tubes, renfermant ensemble un peu moins de trois grammes de matière, j'ai purifié celle-ci par congélation fractionnée et j'ai retrouvé la fusion nette à 11°,5.

— Portions supérieures. Ce sont des liquides passant soua 11 mm. de 200° à 360°, plus légers que l'eau, et qui, si l'on fractionne, se concrètent en pâtes par refroidissement. D'une de ces fractions j'ai pu extraire quelques décigrammes de matière fondant mal vers 66°, très peu soluble dans les divers solvants, et qui à l'analyse ont donné C 79,04 et 79,69; H 13,71 et 13,77. Sans attacher à ces nombres une signification trop grande, on peut remarquer qu'ils seraient en accord avec la formule $CH^3O(CH^2)^{32}OCH^3$.

En possession du diméthoxydodécane il était indiqué d'en tirer le glycol correspondant, puisque celui-ci est encore inconnu. On y est arrivé par un chemin classique : attaque du diéther par l'acide bromhydrique gazeux à 100° (il se dégage régulièrement du bromure de méthyle, et il se fait la dibrombydrine en C^{12}, qui cristallise par refroidissement), passage de la dibromhydrine à la diacétine par action de l'acétate d'argent en présence d'acide acétique bouillant, enfin saponification de la diacétine par addition de la quantité théorique de sodium dissous au préalable dans de l'alcool méthylique aqueux, suivie d'une évaporation dans le vide sulfurique. Au cours de cette partie du travail on a obtenu :

— Le dibromure $Br(CH^2)^{12}Br$, cristallisant par évaporation de ses solutions éthérées, mais mieux par refroidissement de ses solutions dans l'acide acétique tiède, alors sous forme de petites aiguilles assez jolies. Fns. 38°,5-39°. Br 49,03. Cryoscopie 318.

— La diacétine $(CH^3CO^2)^2(CH^2)^{12}$, cristallisant par refroidissement de ses solutions dans l'alcool tiède. Fus. 36°,5-37°,5.

— Le glycol $CH^2OH(CH^2)^{10}CH^2OH$ peu solubledans l'éther, cristallisant bien par refroidissement de ses solutions dans l'alcool aqueux, ou le benzène tièdes. Il fond à 80-81°. C 71,01; H 12,87.

2° *Recherche de composés diacétyléniques vrais.* — La majeure partie de l'éther chlorométhylique, dans la réaction magnésienne du début, est employée à former la diméthyline de l'heptaméthylène-glycol; en attaquant celle-ci par l'acide bromhydrique, on arrive aisément au bromure d'heptaméthylène $Br(CH^2)^7Br$. Le produit est connu, celui que j'ai préparé possédait les constantes suivantes : Eb. = 124-125° sous 12 mm., à 10°, D. = 1,529, n_D = 1.065. R. M. 50,17, théorie 50,05.

Ce dibromure (200 gr.) a été dissous dans le mélange d'éther et de magnésium, et la solution a été versée, en se mettant le plus possible à l'abri de l'air, dans une solution éthérée de dibromopropylène $BrCH^2.CBr{=}CH^2$. La réaction est assez vive, quand elle paraît terminée on chauffe légèrement pendant une heure la masse, qui n'est pas homogène, car il y est apparu une sorte de pâte; on

laisse ensuite refroidir et on attaque par l'eau acidulée. Enfin on extrait à l'éther. Ce solvant chassé on procède à des distillations fractionnées, les points d'ébullition s'échelonnant entre 50° sous la pression ordinaire et 360° sous 10 mm.

En outre d'une petite quantité des produits mis en œuvre on isole les corps ou mélanges suivants :

— Vers 90° sous 13 mm. un mélange dont il n'a pu être tiré aucun composé défini, mais qui contient du bromure $CH^2{=}CBr{-}(CH^2)^7{-}CH^3$, car traité par l'amidure de sodium il a fourni un peu de décine vrai, qui a été caractérisé par la teneur en argent du précipité qu'il donne avec le nitrate d'argent alcoolique, 52,5 d'argent (52,0 i pour $C^{10}H^{17}AgNO^3Ag$).

— Le corps $CH^2{=}CBr(CH^2)^9CBr{=}CH^2$, forme la majeure partie du tout, Eb. = 180° sous 16 mm. A 26° D. = 1,274, n_D = 1,497, R. M. 77,63, théorie 76,83. Cryoscopie acétique 350, théorie 338. Br 46,72.

— Le corps $CH^2{=}CBr(CH^2)^{16}CBr{=}CH^2$. Celui-ci n'a pu être obtenu très pur, ainsi que l'indique la mesure de sa réfraction moléculaire, tel qu'on l'a eu il se congelait à + 5°, bouillait à 249-252 sous 11 mm. A 21° D. = 1,120, n_D = 1,4915. R.M. 112,8, théorie 109.1 Cryoscopie dans le benzène (pour 0°,6) 438, théorie 136, Br 35,8.

— Des liquides passant bruns entre 300 et 350° sous 11 mm., très peu solubles dans l'alcool bouillant, contenant du brome, se congelant facilement, mais partiellement, dès la température ordinaire.

Ces liquides et les deux bromures précédents ont été attaqués séparément par de la potasse alcoolique (6 molécules) à 110°. On a obtenu ainsi :

— Avec le bromure en C^{13}, le tridécadiine $CH{\equiv}C{-}(CH^2)^9{-}C{\equiv}CH$, odeur se rapprochant de celle de l'orange, Eb. = 115°,5 sous 12 mm.; fus. — 3° à — 2°. A 21°, D. = 0,8262; n_D = 1,454, R. M. 57,7 théorie 58,23. Cryoscopie acétique 182. C 88,41; H 11,44. Ce carbure précipite le chlorure cuivreux ammoniacal en jaune, le nitrate d'argent alcoolique ou ammoniacal en blanc. Le précipité en milieu alcoolique, bien lavé à l'alcool, renferme 57,73 0/0 d'argent, ce qui correspond à $C^{13}H^{18}Ag^2.NO^3Ag$, lavé longtemps avec une solution aqueuse d'ammoniaque il ne renferme plus que 54,17 d'argent, soit ce que veut la formule $C^{13}H^{18}Ag^2$ (par défaut, 55,38).

Les queues (183-195° sous 16 mm.) du dibromure *en* C^{13} donnent encore beaucoup de tridécadiine vrai quand on les traite par la potasse alcoolique, mais alors mélangé à une petite quantité de cristaux fondant à 25-26°, qui paraissent aussi acétyléniques vrais.

— Le bromure en C^{20} traité comme le bromure en C^{13}, a fourni une masse d'aspect paraffinique contenant un peu de brome, qu'on purifie par dissolution dans l'alcool bouillant, refroidissement et essorage. Au début il y a prise en masse de l'ensemble, mais après quelques essorages on a, lors du refroidissement de la solution dépôt de cristaux dans le bas du tube à essais dans lequel on opère. Ces cristaux (0gr,1) fondaient entre 54° et 56°, ils ne renfermaient pas de brome. C 86,84; H 12,53. Ceci est en accord avec la formule $CH{\equiv}C(CH^2)^{16}C{\equiv}CH$. Le corps précipite le nitrate d'argent alcoolique, et le précipité longuement lavé à l'alcool (pour éliminer tout excès de carbure) renferme 11,6 0/0 d'argent, ce qui s'accorde

avec la formule $C^{30}H^{32}Ag^2$, et indique un corps deux fois acétylénique vrai.

La masse passant vers 340° dont il a été question plus haut traitée par la potasse alcoolique donne des cristaux fondant mal à 70-75°, qu'il n'a pas été possible de purifier faute de matière, solubles à moins de trois pour mille dans l'alcool froid, et dont la solution précipitait cependant encore le nitrate d'argent alcoolique.

Les précipités fournis par le nitrate d'argent alcoolique, lorsqu'on a affaire à des carbures peu solubles peuvent être souillés par du carbure, on enlève ce dernier par des lavages répétés à l'alcool, mais alors il semble bien que l'on enlève peu à peu du nitrate d'argent au précipité, ce qui fait que les dosages d'argent ne donnent pas toujours de très bons nombres. Néanmoins il s'agit bien de corps deux fois acétyléniques vrais, car la quantité d'argent ne descend guère en dessous de celle que veut une formule $C^{12}H^{2n-8}Ag^2$. Voici d'ailleurs une preuve d'un autre genre :

En utilisant la réaction de l'épidibromhydrine sur le dimagnésien mixte du bromure de pentaméthylène, et en attaquant l'un des produits formés par la potasse alcoolique, j'ai obtenu le carbure linéaire deux fois acétylénique $C^{11}H^{16}$ *(Bull. Soc. Chim.* (4), t. **3**, p. 421 ; 1925). J'ai indiqué à l'époque qu'il était deux fois acétylénique vrai, en m'appuyant sur le dosage du précipité argentique. Or, en faisant agir ce carbure sur le bromure d'éthylmagnésium au sein de l'éther, M. Eurin, dans mon laboratoire, a obtenu un liquide qui fixait le gaz carbonique, et fournissait ensuite par acidulation un acide deux fois acide $CO^2H.C{\equiv}C.(CH^2)^7C{\equiv}C.CO^2H$, C 65,79 ; H 6,94. Cet acide, bien cristallisé par évaporation de sa solution éthérée, fond à 111°,5-112°,5. Très peu soluble dans l'eau, peu à froid dans le benzène, il est très soluble dans l'éther. Un titrage à la potasse en présence de phtaléine a indiqué un poids moléculaire 234, théorie 236. Le sel de potassium formé cristallise par évaporation sans eau ; on y a trouvé 24,7 0/0 de potassium, la théorie voulant 25. Enfin on l'a hydrogéné en présence de noir de platine au sein de l'alcool absolu ; 2gr,6 d'acide ont absorbé 990 cmc. d'hydrogène en 55 minutes. On a obtenu ainsi un acide saturé qui après cristallisation dans l'acétate d'éthyle a fondu à 110°5-111°,5. Or, l'acide $CO^2H(CH^2)^{11}CO^2H$ dérivé par Grossmann de l'acide bébénolique fond à 112°. Un carbure qui n'aurait été qu'une fois acétylénique vrai n'aurait pas pu fournir un diacide dans la réaction en question. J'ajoute que d'ailleurs une transposition d'une triple liaison lors de l'attaque par la potasse alcoolique n'a guère pu se faire d'une façon sensible à 110° pendant le peu de temps qu'ont duré les opérations mentionnées ici.

Ce mémoire était déjà mis en pages quand j'ai su que M. Chuit *(Helv. chim. Acta*, t. **9**, p. 268, 1926) avait déjà obtenu le dodécanediol par deux réactions, dont l'une ne diffère de la mienne que parce qu'il part du bromure $(CH^2)^{10}Br^2$, et moi du bromure $(CH^2)^5Br^2$. Les points de fusion que nous avons trouvés pour le glycol et ses éthers-sels sont en bon accord, mais la priorité en revient à M. Chuit.

N° 124. — Ethers-oxydes symétriques des alcools XCH^2-CHOH-CH^2X' et XCH^2-CHOH-CH^2OR; par L. BLANCHARD.

(17.10.1928.)

Ayant obtenu les éthers-oxydes mixtes de ces alcools (1), je me suis proposé d'en préparer les éthers-oxydes symétriques.

La méthode classique par les alcoolates RONa et les iodures RI était, dans l'espèce, inapplicable. Il fallait d'abord se procurer l'iodure, par exemple $ClCH^2$-CHI-CH^2Cl, ou $ClCH^2$-CHI-CH^2OR, corps difficiles ou même impossibles à avoir, et de plus l'alcoolate, qui est infaisable : comme l'a démontré Bigot (2), Na enlève XH et donne un corps à fonction oxyde d'éthylène. D'ailleurs Solonina (3), en étudiant l'action de C^6H^5ONa sur les dibromures, a trouvé que lorsque les deux bromes sont voisins, le phénate enlève HBr et il se forme un monobromure non saturé.

Restait la méthode de Williamson à l'acide sulfurique. Dewael (4) l'a appliquée à l'alcool propylique chloré, CH^3-CHCl-CH^2OH. Ses essais furent infructueux.

La chlorhydrine sulfurique, employée par Bert (5) sur l'alcool isopropylique, ne réussit pas mieux. Elle est au contraire très avantageuse si on désire obtenir le sulfate acide des alcools que j'ai étudiés. Mais en chauffant ce sulfate avec une autre molécule d'alcool pour arriver au sulfate neutre, tout est brûlé comme quand on emploie la chlorhydrine sulfurique. Il fallait donc chercher à avoir un composé d'aptitude réactionnelle plus intense, donnant le sulfate neutre sans décomposition.

J'ai ensuite pensé à utiliser le toluène-sulfonate des halohydrines que je venais de préparer (6). J'ai chauffé à 140° le toluène-sulfonate de dichlorhydrine et la dichlorhydrine dans l'espoir d'avoir la réaction :

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}SO^2\text{-}OCH\left\langle\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\right. + ClCH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl =$$

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}SO^2\text{-}OH + \left[\begin{matrix}ClCH^2\\ClCH^2\end{matrix}\!\!>CH\right]^2 O$$

Après 5 heures de chauffage, je jette le contenu du ballon dans l'eau. Tout se prend en masse et je retrouve le toluène-sulfonate inaltéré : l'eau ne manifeste d'ailleurs aucune acidité. Un autre essai fait à la température de 190° n'a pas été plus heureux. Le toluène-sulfonate de cet alcool est donc bien plus stable que celui de l'alcool méthylique qui m'avait fourni les éthers méthyliques

(1) BLANCHARD, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 41, p. 824 et seq.
(2) BIGOT, *Ann. Phys. Chim.* (6), t. 22, p. 479.
(3) SOLONINA, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 30, p. 355.
(4) DEWAEL, *Bull. Soc. chim. Belge*, t. 34, p. 345.
(5) BERT, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 37, p. 1258.
(6) BLANCHARD, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 41, p. 832.

des halohydrines XCH^2-CHOH-CH^2X' et XCH^2-CHOH-CH^2OR (7).

Finalement je me suis servi du chlorure de sulfuryle. Son action sur les alcools XCH^2-CHOH-CH^2X' est très régulière et permet d'isoler presque toute la série des composés qui prennent successivement naissance pour donner leur éther-oxyde symétrique, du moins avec la dichlorhydrine.

La réaction de ce chlorure sur un alcool est classique. On a d'abord à basse température production de chlorosnlfate :

$$SO^2\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown Cl\end{matrix} + ROH = HCl + SO^2\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown OR\end{matrix}$$

Behrend (8) a le premier préparé par cette méthode celui de l'alcool méthylique, celui de l'alcool éthylique et celui de l'alcool isopropylique.

Par le même procédé, Steinkopf, Mieg et Hérold (9) obtiennent en plus de ces derniers, le chlorosulfate de *n*-propyle, celui de chloréthyle et celui de brométhyle.

J'ai eu très facilement le chlorosulfate de dichlorhydrine, $ClSO^2$-$OCH[CH^2Cl]^2$. Je n'ai pu isoler celui des autres alcools, chlorobromhydrine, chlorométhyline, chloroéthyline.

Si on fait réagir une autre molécule d'alcool sur une molécule de chlorosulfate, on a le sulfate neutre; cette deuxième molécule d'alcool peut être de nature différente de celle qui a formé le chlorosulfate. $ClSO^2\text{-}OR + R'OH = HCl + SO^2<^{OR}_{OR'}$.

Le chlore du chlorosulfate étant moins mobile que le premier de SO^2Cl^2, pour faciliter son action Bushong (10) emploie l'alcool sous forme d'alcoolate. Comme je l'ai dit plus haut, l'alcoolate de corps, possédant un halogène contiguë à la fonction alcool, étant infaisable, j'ai été obligé de mettre l'alcool lui-même en présence du chlorosulfate.

Tous ceux qui ont voulu isoler le sulfate neutre d'isopropyle ont rencontré d'énormes difficultés. Bert, qui a perfectionné le mode opératoire de Bushong, ne l'obtient qu'avec un rendement de 25 0/0.

Les mêmes ennuis devaient exister dans la préparation de celui d'alcools dont le point d'ébullition, bien plus élevé que celui de l'alcool isopropylique, favorise leur décomposition quand on les distille. J'ai en effet réussi très rarement à obtenir quelques gouttes de liquide en traitant le résidu de l'action de SO^2Cl^2 sur la dichlorhydrine.

Pour préparer l'éther-oxyde symétrique ROR, il n'est heureusement pas nécessaire d'isoler le sulfate neutre. En chauffant progressivement à une température ne dépassant pas 140° un mélange de 1 molécule de SO^2Cl^2 avec 4 ou 5 molécules d'alcool, on a d'abord formation de chlorosulfate, puis de sulfate neutre, qui

(7) Blanchard, Note citée p. 829.
(8) Behrend, *J. Pr.* (2), t. 15, p. 28-32.
(9) Steinkopf, Mieg et Hérold, *D. ch. G.*, t. 53, p. 1144 et seq.
(10) Bushong, *Am. chim. Journ.*, t. 30, p. 212.

réagit à son tour sur l'alcool : l'éther-oxyde prend naissance exactement de la même manière que par le chauffage du SO^4H^2 avec les alcools inférieurs non halogénés :

$$SO^2\begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown OR \end{matrix} + ROH = ROR + SO^2\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OR \end{matrix}$$

Nous verrons que le sulfate acide doit agir comme catalyseur : car l'eau ayant servi à laver le liquide résultant de la réaction ne manifeste pas d'acidité. A la température assez élevée que demande le sulfate neutre pour réagir, il doit donner :

$$SO^2\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OR \end{matrix} + ROH = SO^2\begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown OR \end{matrix} + HOH$$

I. — Dérivés de la dichlorhydrine.

Chlorure de sulfuryle. SO^2Cl^2. — J'ai employé pour le préparer la vieille méthode au camphre de Schulze (11) en la modifiant. Quelques grammes de camphre sont placés dans on récipient entouré d'un bon mélange réfrigérant de glace et de sel, et portant un agitateur mécanique. On y fait arriver du gaz sulfureux bien desséché. Grâce au camphre et au froid, il se liquéfie Quand une petite quantité de liquide est apparue, on fait fonctionner l'agitateur et on introduit dans l'appareil du chlore sec, tout en continuant d'alimenter en SO^2. L'absorption du chlore est complète. Quand on le juge convenable, on distille le liquide : il passe tout entier au-dessous de 70° avec dégagement de gaz. Une deuxième distillation donne SO^2Cl^2 pur. Avec 5 grammes de camphre et 2 kilogrammes de glace, j'ai obtenu, en 3 h., 160 grammes de chlorure de sulfuryle pur.

Je trouve cette méthode plus pratique que celle à la chlorhydrine sulfurique, même perfectionnée par Bert (12) : elle donne SO^2Cl^2 par une seule préparation. Le camphre coûteux est employé en quantité faible ; il est d'ailleurs probable qu'on peut s'en passer, si le mélange réfrigérant est bien fait et abondant.

Chlorosulfate de dichlorhydrine. $ClSO^2\text{-O-CH}\begin{matrix} \diagup CH^2Cl \\ \diagdown CH^2Cl \end{matrix}$. — A 150 gr. de SO^2Cl^2 mis dans un ballon avec tube latéral, on ajoute d'un seul coup 100 gr. de dichlorhydrine sèche. L'échauffement est nul. On ferme le col du ballon avec un bouchon portant un thermomètre qui plonge dans le liquide. Le tube latéral est mis en communication avec un flacon Durand, et celui-ci, avec un récipient contenant de l'eau. Le Durand est disposé de manière à empêcher l'eau de refluer dans le ballon ; car quand on agite ce dernier, il se produit une forte dépression.

Au moyen d'un bain d'eau on chauffe d'abord très modérément

(11) Schulze, *Journ. pr. Ch.*, t. 24, p. 168.
(12) Bert, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 31, p. 1264.

pour ne pas distiller SO^2Cl^2; on fait monter le thermomètre jusqu'à 50° dans l'espace de 10 à 12 h. HCl se dégage entraînant des vapeurs de SO^2Cl^2 qui se condensent dans l'eau : elles sont peu abondantes si on chauffe doucement. Quand le dégagement de HCl se ralentit, on fait monter la température jusque vers 70° et on l'y maintient tant que dure le dégagement de HCl.

Le liquide du ballon très limpide et légèrement jaune est distillé immédiatement sans lavage qui décomposerait le sulfate chloré. On chauffe doucement dans le vide pour faire sortir HCl dissous et SO^2Cl^2 resté libre. Quand le vide se maintient fixe, on chauffe plus fort. Ces précautions sont indispensables pour avoir un bon rendement en chlorosulfate. En effet, si on veut faire distiller le chlorosulfate avant d'avoir obtenu un bon vide, on est obligé de chauffer à une température si élevée, qu'il se décompose en donnant des gaz qui contrarient l'établissement du vide.

On recueille d'abord de la dichlorhydrine, puis le chlorosulfate, avec un rendement d'environ 65 0/0. Il reste un faible résidu qui se décompose si on essaie de le distiller.

Le chlorosulfate de dichlorhydrine est un liquide incolore légèrement fumant : il bout à 113-114° sous 13 mm.

Densité à 20° $= 1,592$, $n = 1,48325$.

Réfraction moléculaire : Calculée 40,07. — Trouvée 40,83.

J'ai pris pour constante de SO^2 le nombre 7,776 donné par Grignard (13).

Dosage de Cl 0/0 : Calculé 46,81. — Trouvé 46,37.

Cryoscopie dans C^6H^6. Poids moléculaire : Calculé 227. — Trouvé 224.

Il a tous les caractères des chlorosulfates; il est décomposé lentement par l'eau à froid, rapidement à chaud en donnant SO^4H^2 et HCl. En effet, ajoutons quelques gouttes de ce corps à une solution de $BaCl^2$; il se forme un louche qui devient précipité si on chauffe. Le même phénomène se produit quand on remplace $BaCl^2$ par NO^3Ag.

Si on chauffe au-dessus de 160° le chlorosulfate de dichlorhydrine, il se décompose : un liquide distille accompagné de gaz.

Willcox (14) en décomposant $Cl\text{-}SO^2\text{-}OC^2H^5$ a obtenu SO^2, HCl, SO^4H^2 et C^2H^4. La formation d'éthylène s'explique comme il suit :

$$ClSO^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^3 = ClSO^2\text{-}OH + CH^2 = CH^2.$$

Le chlorosulfate de dichlorhydrine devrait donner :

$$ClSO^2\text{-}OCH<^{CH^2Cl}_{CH^2Cl} = ClSO^2\text{-}OH + CHCl = CH\text{-}CH^2Cl.$$

Je n'ai pas constaté la présence de l'épidichlorhydrine dans le liquide distillant pendant la décomposition.

Ce liquide très fumant est lavé plusieurs fois à l'eau qui donne les réactions de SO^4H^2 et de HCl ; décanté et séché, il passe tout

(13) GRIGNARD, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 43, p. 541.
(14) WILLCOX, *Am. chem. Journ.*, t. 32, p. 471.

entier à 154-156°. C'est le point d'ébullition du trichloropropane $CH^2Cl\text{-}CHCl\text{-}CH^2Cl$.

Densité 20° = 1,394. — Réfraction moléculaire, calculée pour $C^3H^5Cl^3$ n = 30,65; trouvée, 40,30. Cryoscopie dans CH^3COOH. — P. M. calculé, 147,5; trouvé, 144.

Dosage de Cl 0/0, calculé, 72,2; trouvé, 70-69,4.

Malgré ce déficit en chlore, il semble bien certain qu'on est en présence du trichloropropane. Le produit éthylénique s'est probablement formé : mais HCl qui apparaît en même temps, s'est additionné en trichloropropane. Willcox a pu caractériser l'éthylène, parce que ce corps gazeux était soustrait à l'action de HCl.

Éther-oxyde de la dichlorhydrine $\left[\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}{>}CH\right]^2O$. — On opère d'abord de la même manière que pour préparer le chlorosulfate, mais en mettant, pour 1 molécule de SO^2Cl^2, 4 ou 5 molécules de dichlorhydrine.

On chauffe au bain d'eau, d'abord très peu, puis progressivement jusqu'à l'ébullition de l'eau. Quand HCl ne se dégage plus, il s'est produit le chlorosulfate. On enlève alors le bain d'eau et on fait monter la température entre 130 et 140°. On a un nouveau départ de HCl par formation de sulfate neutre. On continue à chauffer 12 h. sans dépasser 140°; car au-dessus de cette température, il y a un commencement de décomposition.

Le produit résultant de cette réaction est refroidi et jeté dans l'eau. Immédiatement je cherche dans cette eau la présence de SO^4H^2; $BaCl^2$ n'y donne pas de précipité; l'acidité est d'ailleurs très faible : ce qui exclut la présence du sulfate acide de dichlorhydrine. Ce sulfate ne peut exister à la température de 140°; il doit fonctionner à la manière d'un catalyseur :

$$SO^2{<}\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix} + ROH = ROR + SO^2{<}\begin{matrix}OR\\OH\end{matrix}$$

$$SO^2{<}\begin{matrix}OR\\OH\end{matrix} + ROH = SO^2{<}\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix} + HOH$$

Peu à peu l'eau, laissée en contact avec le liquide insoluble, augmente d'acidité. On neutralise cette acidité par CO^3NaH. Elle est probablement due au chlorosulfate n'ayant pas réagi, ou à la saponification du sulfate neutre. Quand l'acidité ne se manifeste plus, on décante et on lave.

Le liquide insoluble recueilli est mis à digérer avec de l'eau chaude : la réaction acide réapparaît, on la neutralise comme ci-dessus; finalement, on lave abondamment, on sèche et on distille. Cette précaution est essentielle. Sans elle, on obtient un liquide, qui, même distillé plusieurs fois, n'est jamais limpide. $CaCl^2$ pulvérisé ne l'éclaircit pas. J'attribue cet accident à du chlorosulfate qu'on enlève par l'eau chaude.

Voici le rendement d'une opération : 40 gr. de SO^2Cl^2 et 200 gr de dichlorhydrine ont fourni, après 22 h. de chauffage, 25 gr. de

dichlorhydrine et, passant entre 140° et 150° sous 15 mm., 70 gr. d'un corps parfaitement limpide : le résidu est faible.

De nouvelles difficultés se présentent quand on rectifie cette portion, 140°-150°. Même après plusieurs tours, deux points fixes semblent apparaître : l'un à 143°, l'autre à 147°. Le lavage à l'eau chaude empêche de faire l'hypothèse d'un entraînement de chlorosulfate. J'ai d'ailleurs contrôlé que la portion 143° ne contient pas de soufre. J'ai pensé à l'existence des deux isomères :

$$\left[ClCH^2\text{-}CHCl\text{-}CH^2 \right]^2 O \quad \text{et} \quad \left[\begin{matrix} ClCH^3 \\ ClCH^3 \end{matrix} \!\!> CH \right]^2 O$$

Mais une analyse de chlore, faite sur la portion 147°, donne 52 0/0 au lieu de 59,17 que demande l'éther-oxyde.

Les deux portions sont agitées pendant 1 h. avec une solution de soude à 60 0/0. Après décantation, on trouve du chlore dans la solution aqueuse. A la distillation du liquide insoluble, on obtient un point fixe.

L'éther-oxyde de la dichlorhydrine est un liquide incolore, faiblement odorant; il bout à 141-142° sous 13 mm.

Analyse du Cl 0/0. Calculé, 59,17; trouvé, 58,6-59,24.

Densité à 15° = 1,388. — Rétraction moléculaire, calculée, 51,02; trouvée. 50,6. Cryoscopie dans l'acide acétique. P. M. calculé, 240; trouvé, 236.

L'eau de lavage évaporée au soleil abandonne un solide cristallin que je reprends par l'alcool à 99° bouillant. Je filtre à chaud. Le résidu non soluble dans l'alcool est du sulfate de soude. L'alcool froid laisse déposer des aiguilles soyeuses : c'est le sel de soude du sulfate acide de dichlorhydrine.

Sulfate de soude et de dichlorhydrine. $SO^2 < \begin{matrix} ONa \\ OCH(CH^2Cl)^2 \end{matrix}$. — On l'obtient pur par cristallisation dans l'alcool fort et bouillant.

Analyse de Na 0/0. Calculé, 9,95; trouvé, 9,46.

Ayant besoin d'une quantité assez grande de ce sel pour faire les essais dont je parlerai plus loin, j'ai cherché une méthode pratique de le préparer. Je fais réagir la chlorhydrine sulfurique sur la dichlorhydrine. On a avec un rendement presque quantitatif, le sulfate acide :

$$SO^2 < \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} + ClCH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl = HCl + SO^2 < \begin{matrix} OH \\ OCH{=}(CH^2Cl)^2 \end{matrix}$$

Il suffit de faire tomber lentement dans la chlorhydrine sulfurique bien refroidie la quantité équivalente de dichlorhydrine. On a un dégagement très régulier de HCl. La dichlorhydrine introduite, on agite énergiquement et, au refroidissement, tout le contenu du ballon se prend en une masse cristalline.

C'est, à ma connaissance, le premier sulfate d'alcool obtenu à l'état cristallin. Ces sulfates sont d'ailleurs peu nombreux. Trois seulement ont été isolés et se présentent à l'état sirupeux : le sui-

fate acide de méthyle, celui d'éthyle, et l'isoamylique. Tous les autres ne sont connus qu'à l'état de sels.

Le sulfate acide de dichlorhydrine est très soluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, peu dans le chloroforme. J'ai essayé de me servir de ce dissolvant pour le purifier. Je n'ai pu y réussir : il est extrêmement hygroscopique ; au premier contact avec l'air il se liquéfie.

Je l'ai analysé par son sel de soude. Pour le préparer, il suffit de dissoudre les cristaux de sulfate acide dans un peu d'eau, en évitant toute élévation de température qui favorise sa décomposition. On neutralise par CO^3NaH et on évapore au bain-marie en maintenant la solution alcaline. Par l'alcool on a des aiguilles comme précédemment.

Na 0/0. Calculé, 9,95; trouvé, 9,87.

Le cyanure de potassium réagit sur les sels du sulfate acide de méthyle et du sulfate acide d'éthyle (15) pour donner des nitriles. J'ai chauffé, comme l'indique Auger, le sulfate acide de dichlorhydrine et du cyanure de potassium en solution aqueuse. Je n'ai pu constater l'existence du nitrile, $ClCH^2.\underset{\underset{CN}{|}}{CH}.CH^2Cl$.

Je n'ai pas mieux réussi en chauffant les sels à sec.

II. — Dérivés de la chlorobromhydrine.

Chlorosulfate. $ClSO^2.OCH\begin{cases}CH^2Cl\\CH^2Br\end{cases}$. — On opère de la même façon que pour avoir celui de la dichlorhydrine. La réaction se fait plus facilement : il faut refroidir le ballon, si on veut éviter l'entraînement de SO^2Cl^2 par HCl.

Quand on distille le liquide résultant de cette réaction, il est impossible de maintenir le vide constant ; on recueille avec beaucoup de peine un liquide coloré en rouge. Une mousse très abondante apparaît, indice de décomposition, et finalement un boursouflement considérable empêche toute distillation.

Le liquide rougeâtre est distillé de nouveau : il passe tout entier au-dessous de 85° sous 18 mm. ; ce n'est pas le chlorosulfate de chlorobromhydrine, celui de dichlorhydrine bouillant à 113° sous 13 mm. Je le lave à la soude étendue ; l'eau de lavage donne les réactions de HCl et de SO^4H^2, probablement par des traces de chlorosulfate. Je sèche et distille de nouveau. Je recueille un liquide incolore à 74-75° sous 17 mm. C'est le point d'ébullition du dichloro-1.2-bromopropane. Il se serait formé comme dans la décomposition de la dichlorhydrine, par addition de HCl au composé éthylénique résultant de la déshydratation. Malheureusement je n'ai pu arriver à le purifier pour obtenir une analyse des halogènes convenable malgré une cryoscopie et une réfraction moléculaire assez concordantes.

Le résidu resté dans le ballon est chauffé avec de la chloro-

(15) Auger, *C. R.*, 1907, t. 145, p. 288.

bromhydrine pendant 12 heures. On n'a pas départ de HCl, et après traitement à l'eau, on recueille, en distillant, un liquide qui est l'éther-oxyde de la chlorobromhydrine. Son existence s'explique soit par action du chlorosulfate non décomposé sur la chlorobromhydrine, qui a donné du sulfate neutre, soit par formation directe du sulfate neutre.

$$2ClSO^2\text{-}OR = SO^2Cl^2 + SO^2(OR)^2$$

Ce sulfate neutre aurait ensuite attaqué la chlorobromhydrine avec production d'éther-oxyde.

Quoiqu'il en soit, SO^2Cl^2 réagit sur la chlorobromhydrine en donnant des composés intermédiaires peu stables dont la facile décomposition favorise la formation d'éther-oxyde. Nous allons voir en effet, que le rendement en éther chlorobromé est bien supérieur à celui en éther dichloré.

Ether-oxyde de la chlorobromhydrine. $\left[{}^{BrCH^2}_{ClCH^2}{>}CH\right]^2O$. — On chauffe progressivement jusqu'à 130° 1 molécule de SO^2Cl^2 avec 5 molécules de chlorobromhydrine bien sèche. On neutralise, lave, sèche et distille. On recueille entre 175° et 180° sous 20 mm. presque tout le liquide. Le rendement est de l'ordre de 85 0/0.

Cet éther bout à 175-177° sous 20 mm.

Un premier dosage des halogènes a donné, Br étant calculé en chlore, 47,2 0/0 de Cl ; la théorie demande 43.1 0/0. J'agite le liquide avec une solution de NaOH à 70 0/0 pendant plusieurs heures. A la distillation, on a le même point d'ébullition ; mais le pourcentage en chlore s'est amélioré : 45,3 0/0. Après une nouvelle agitation avec NaOH, je trouve les résultats suivants :

Cl 0/0 Trouvé, 42,87 ; 43,58 ; calculé, 43,16.

Densité à 15° = 1,806. — Réfraction moléculaire, calculée, 56,81 ; trouvée, 56,70.

Sulfate de soude et de chlorobromhydrine $SO^2{<}^{ONa}_{OCH{<}^{CH^2Br}_{CH^2Cl}}$ — On le retire des eaux de lavage de la préparation de l'éther-oxyde ou en neutralisant le liquide produit par action de la chlorhydrine sulfurique sur la chlorobromhydrine. Le sulfate acide de chlorobromhydrine ne cristallise pas comme celui de la dichlorhydrine. Le sel de soude cristallise dans l'alcool fort en aiguilles soyeuses.

Analyse de Na 0/0. Calculé, 8,34 ; trouvé, 7,86.

III. — Dérivés de la dibromhydrine et de la chloroiodhydrine.

L'action de SO^2Cl^2 sur ces composés n'a rien produit de convenable. En particulier avec le composé iodé, dès 75°, on a apparition d'iode. Le chlorosulfate de ces alcools est trop peu stable pour supporter la température nécessaire à son action sur les alcools eux-mêmes.

IV. — Dérivés de la chlorométhyline, de la chloroéthyline et de la chloroamyline.

Le premier temps de la réaction de $SOCl^2$ sur la chlorométhyline, c'est-à-dire la formation du chlorosulfate se passe normalement, si on opère à basse température, au-dessous de 40° : HCl se dégage sans attaquer le groupe OCH^3. Quand HCl ne se produit plus, on ajoute de la chlorométhyline et on chauffe pour faire réagir le chlorosulfate. Mais dès 60°, il y a en plus de celui de HCl, dégagement d'un gaz, insoluble dans l'eau, brûlant avec une flamme bordée de vert ; ce doit être CH^3Cl. Même à cette basse température, HCl semble déplacer OCH^3. J'ai néanmoins continué à chauffer jusqu'à 120-130°, On a toujours départ de gaz.

Il est à prévoir que la réaction donne un mélange complexe : en particulier, la chlorométhyline se changerait en monochlorhydrine, et peut-être aussi en dichlorhydrine. Il sera impossible de séparer par distillation les éthers-oxydes correspondants, qui auront pris naissance, la chlorométhyline et la dichlorhydrine ayant des points d'ébullition très voisins. En effet, à la distillation, on ne peut fractionner et trouver des portions à point fixe d'ébullition.

Pour empêcher l'action de HCl sur le groupement OCH^3, j'ai ajouté après la formation du chlorosulfate à basse température, de l'acétate de soude bien desséché, puis de la chlorométhyline. En chauffant plus fort, on n'a plus de dégagement ni de gaz, ni de HCl. Ce dernier réagit donc sur l'acétate. Mais l'acide acétique libéré doit avoir une action sur la chlorométhyline ; car après les traitements habituels, on n'obtient pas plus que dans le cas précédent de portions à point fixe d'ébullition.

J'ai essayé un autre mode de préparation qui ne produit pas d'acide chlorhydrique, en utilisant le pouvoir d'addition des oxydes d'éthylène.

SO^2Cl^2 est le chlorure de l'acide sulfurique : il devrait donc réagir sur les oxydes d'éthylène comme un chlorure d'acide. En particulier avec l'épichlorhydrine, on aurait l'addition :

$$ClSO^2Cl + \underset{\diagdown O \diagup}{CH^2-CH}-CH^2Cl = ClSO^2\text{-}OCH\begin{cases}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{cases}$$

ou la suivante $ClSO^2.OCH^2.CHCl.CH^2Cl$.

Le seul chlorure d'acide additionné à un oxyde d'éthylène est le chlorure d'acétyle. Cette réaction a été faite par Bigot (16) sur le glycide $CH^2OH.\underset{\diagdown O \diagup}{CH.CH^2}$. Il a réussi à isoler les deux isomères :

$$CH^2OH\text{-}CHCl\text{-}CH^2O\text{-}COCH^3 \quad \text{et} \quad CH^2OH\text{-}\underset{\displaystyle |\atop O\text{-}COCH^3}{CH}\text{-}CH^2Cl$$

(16) Bigot, *Ann. Phys. Chim.* (6), t. **22**, p. 192.

On fait tomber dans SO^2Cl^2 de l'épichlorhydrine parfaitement sèche; on n'a pas d'échauffement. Des traces d'eau provoquent une réaction très vive. Dans ce cas on dilue SO^2Cl^2 dans le tétrachlorure de carbone : l'éther ordinaire semble être attaqué par SO^2Cl^2 On peut déclancher l'addition par une trace de chlorure d'aluminium qui provoque un échauffement qu'on modère par un bain d'eau froide. Quand la réaction est calmée, on chauffe quelque temps et on distille; on recueille le chlorosulfate de dichlorhydrine. A ce chlorosulfate on ajoute une autre molécule d'épichlorhydrine. L'addition de cette deuxième molécule s'opère plus difficilement. Il faut la favoriser par un chauffage à 120° pendant une dizaine d'heures. En traitant le liquide résultant comme à l'ordinaire, on obtient l'éther-oxyde de la dichlorhydrine.

Toute cette suite de réactions ne donne rien qui ne soit connu; mais ce qui était intéressant, c'était de savoir qu'elle ne produit aucun dégagement de HCl. J'avais donc lieu de croire que, par cette méthode, j'obtiendrais l'éther-oxyde de la chlorométhyline.

A 1/5 de molécule de SO^2Cl^2, j'ajoute 1/5 de molécule d'épiméthylique $CH^3OCH^2.CH.CH^2$, bien sèche. L'addition se fait sans

O

dégagement gazeux. J'ai essayé d'isoler le chlorosulfate de la chlorométhylique ainsi obtenu. Je n'ai pu y réussir. A la distillation vers 100° sous 22 mm., il se décompose avec départ d'un gaz extrêmement abondant.

Pour obtenir l'éther-oxyde, je recommence l'addition à 1/5 de molécule de SO^2Cl^2 de 1/5 de molécule d'épiméthyline. L'addition terminée, j'ajoute un autre cinquième de molécule d'épiméthyline et je chauffe au bain-marie. Vers 50° le liquide brunit sans dégagement gazeux. J'ajoute alors dans le ballon 3/5 de molécule de chlorométhyline, pensant que le sulfate neutre de chlorométhyline est formé et qu'il va réagir sur la chlorométhyline. Mais quand la température atteint 90°, il sort un gaz brûlant avec une flamme verte, probablement CH^3Cl. Puisqu'il n'y a pas de formation de HCl, j'attribue l'apparition de ce gaz à une décomposition du chlorosulfate de chlorométhyline. On n'a donc pas, comme je l'ai cru d'abord, déplacement du groupe OCH^3 par HCl. Je continue néanmoins à chauffer jusqu'à 120–125° pendant 15 heures. Le dégagement de gaz diminue avec le temps de chauffe. A la distillation, on n'obtient aucun poids fixe. Après de nombreux essais, j'ai abandonné l'espoir d'obtenir l'éther-oxyde de ce corps.

Avec l'épiéthyline, on a les mêmes phénomènes. J'ai essayé l'épiamyline. On part de la chloroamyline qu'on traite par NaOH.

C'est un liquide incolore d'odeur amylique agréable, plus léger que l'eau. Ebullition : 79-81° sous 20 mm.

L'épiamyline est additionnée à SO^2Cl^2. L'addition faite on ajoute la chloroamyline et on chauffe 10 heures à 120–130°. Le dégagement gazeux est insignifiant. Après lavage à l'eau et neutralisation par CO^3NaH, on distille. On recueille une forte portion de chloroamyline, puis un liquide que je n'ai pu faire passer à point fixe. Il semble bouillir sous 20 mm. entre 190 et 220°. C'est un liquide hui-

leux, jaunâtre, d'odeur âcre. La réfraction moléculaire de ce liquide est assez concordante avec celle de l'éther-oxyde chloroamylique : 90,03 au lieu de 90,65. Mais la cryoscopie et l'analyse du chlore ont été si peu encourageantes, que je n'ai pas cru devoir arrêter de nouvelles préparations de ce corps.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

N° 125. — L'hydrogénation catalytique sous pression réduite. II. Réduction sélective dans le vide, du citral, du géraniol et du limonène; par René ESCOURROU.

(7.8.1928.)

Nombreux sont les cas de fixation sélective de l'hydrogène signalés depuis quelques années. On a généralement réussi ces hydrogénations sélectives par l'emploi d'un catalyseur « *fatigué* », soit par suite d'un long usage, soit à l'aide d'un léger empoisonnement avec des traces d'impuretés qui prennent parfois naissance pendant la réduction ou que l'on introduit systématiquement dans le milieu à hydrogéner.

Armstrong et Hilditch (1) ont pu ainsi, par hydrogénation du citral, en milieu liquide, le transformer en citronellal. Groswami (2) a réduit l'acénaphtylène en acénaphtène sans former le tétra et le décahydroacénaphtène.

Nametkine (3) indique qu'il a obtenu le pinane, produit de l'hydrogénation du *l*-pinène, en opérant sur le nickel, mais à 155-158°. Cette faible modification de température aurait déjà suffi pour lui donner des résultats différents de ceux obtenus par hydrogénation à 180° qui conduit à un produit dont les propriétés physiques permettent de supposer des transpositions isomériques.

La méthode de réduction dans le vide, précédemment employée dans le cas de nos méthylhepténols (4), devait nous permettre d'aborder les hydrogénations sélectives avec d'autant plus de facilité qu'il nous était possible, dans chaque cas, de faire varier la valeur du vide dans des limites assez étendues et d'atténuer, par suite, d'une quantité déterminée l'activité de l'hydrogène, ce qui est difficilement réalisable avec l'emploi de « *poisons* » présentant, en outre, des inconvénients pour la longévité du catalyseur.

1° HYDROGÉNATION SÉLECTIVE DU CITRAL SOUS PRESSION RÉDUITE.

Le citral utilisé est un citral moyen ($Eb_{12} = 108\text{–}112°$) des Etablissements Bernard et Escoffier fils, de Grasse et Lyon.

L'ozone a révélé environ 90 0/0 de forme terpinolénique.

Son indice est $n_D^{18} = 1,48846$.

(1) *Chimie et Industrie*, 1924, p. 51.
(2) *C. R.*, 1924, t. 179, p. 1269.
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1924, p. 1750.
(4) *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 43, p. 1101.

J'ai étudié son hydrogénation sur le nickel, à 190°, et sous pression réduite. Il suffit, en suivant sa réduction par des mesures réfractométriques, de le repasser plusieurs fois sur le catalyseur pour le transformer intégralement en citronellal.

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \end{array}\!\!\!> C=CH-CH^2-CH^2-\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}=CH-CHO \quad (CH^3)^2$$

Citral.

$$\rightarrow (CH^3)^2>C=CH-CH^2-CH^2-\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}H-CH^2-CHO$$

Citronellal.

Le liquide ainsi obtenu avait comme indice : $n_D^{18} = 1,4593$. A la distillation, à peu près tout passe à 207-208° sous 760 mm., et l'indice du liquide ainsi purifié est : $n_D^{18} = 1,4591$.

C'est bien du citronellal inactif, et pour m'en assurer, je l'ai caractérisé par sa semi-carbazone :

$$(CH^3)^2>C=CH-CH^2-CH^2-\overset{\overset{CH^3}{|}}{C}H-CH^2 \qquad \underset{NH^2-CO-NH-N=CH}{|}$$

Je l'ai formée en traitant 1gr,54 du produit (1/100 mol.) par la quantité théorique d'une solution de 10 gr. de chlorhydrate de semi-carbazide et 10 gr. d'acétate de soude dans 30 gr. d'eau ; par agitation, on constate bientôt la précipitation d'une huile épaisse, qui ne tarde pas à se solidifier. On sépare à la trompe le précipité formé, on le lave à l'eau distillée et on le sèche.

Cette semi-carbazone fond constamment à 80-81°, même après trois cristallisations dans la ligroïne (Eb. = 80-100°); tandis que celle de l'énanthiomorphe droit fond à 84° d'après Tiemann et Schmidt (5), et à 81-82° d'après Ciamician et Silber (6).

Elle se présente sous forme de feuillets blancs, insolubles dans l'eau ou dans la ligroïne à froid, mais très solubles dans celle-ci à chaud. Ce dérivé cristallisé se dissout dans l'alcool méthylique, dans l'alcool éthylique, et dans la benzine.

Analyse. — Matière, 0gr,1998; CO^2, 0,4545; H^2O, 0,1818. — Trouvé : C 0/0, 61,99; H 0/0, 10,10. — Calculé pour $C^{11}H^{21}ON^3$: C 0/0, 62,50; H 0/0, 10,00.

La réduction, dans le cas du citral, porte donc d'abord sur la double liaison 6-7 et ne touche, ni à la fonction aldéhyde, ni à la liaison éthylénique en 2, taudis qu'Enklaar (7), qui avait réduit antérieurement le citral selon le procédé Sabatier et Senderens, a

(5) *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 34, 37.
(6) *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 2423.
(7) *Chem. Weekblad*, 1907, t. 4, p. 322.

obtenu des produits aliphatiques et une série de produits cycliques dont il n'a rien tiré.

J'ai essayé, comparativement, la réduction à la pression ordinaire vers 180°, et je n'ai obtenu uniquement que du citronellal. Dans ce cas, le vide n'est donc pas nécessaire, et il suffit, comme l'a remarqué Natmetkine pour le pinène, d'abaisser un peu la température de la catalyse pour obtenir des résultats complètement différents.

Mais en opérant vers 300°, à la pression atmosphérique, j'ai retrouvé les mêmes résultats qu'Enklaar, c'est-à-dire qu'en dehors d'un peu de diméthyloctanol, on obtient de l'eau, des hydrocarbures complètement saturés, et un produit cyclique ($Eb_{760} = 215°$) dont l'odeur est celle de la menthe pouliot.

De plus, comme je suis parti d'un citral contenant déjà 90 0/0 de forme β (terpinolénique), notre citronellal doit être de la même forme et devrait se confondre avec le rhodinal dont la semi-carbazone a été indiquée par Barbier et Bouveault comme fondant à 15° (8). Nous nous proposons de revenir, un peu plus tard, sur l'étude de ces constitutions.

2° Hydrogénation sélective du géraniol sous pression réduite.

Lorsque cette étude avait été entreprise en mars 1925, on avait publié depuis moins d'un an divers résultats sur des hydrogénations sélectives d'alcools ou d'aldéhydes terpéniques :

Armstrong et Hilditch (9) avaient obtenu, à peu près uniquement, du citronellal par hydrogénation du citral en milieu liquide; Rupe et Rinderknecht (10) avaient réduit le citronellal en citronellol. La firme Heine et Cie de Leipzig (11) avait breveté l'hydrogénation du géraniol en citronellol, au moyen du sodium dans le xylène bouillant.

Bien antérieurement aux publications que nous venons de citer, nous avions déjà réussi, M. Grignard et moi, l'hydrogénation, en milieu liquide, avec un platine fatigué, du géraniol en citronellol et ces résultats avaient été sommairement consignés dans un « pli cacheté (12) » déposé à la Société chimique de France, le 23 octobre 1922.

a) *Réduction dans le vide.*

J'ai appliqué depuis, au cours de ma thèse sur « l'hydrogénation dans le vide (13) » cette méthode de réduction au géraniol « Java » : $Eb_{12} = 114\text{-}115°$; $n_D^{11} = 1,47628$; $d_{11} = 0,908$.

(8) *C. R.*, 1896, t. **122**, p. 736.
(9) *Chim. et Industrie*, 1924, p. 51.
(10) *Helv. Chim. Acta*, 1924, p. 541.
(11) Citée par Verley, *Bull. Soc. chim.*, 1924, p. 1653.
(12) Grignard et Escourrou, n° 326, *Soc. chim. de France*, publié au *Bull. Soc. chim.*, 1925, p. 542.
(13) R. Escourrou, Thèse sciences phys., Lyon, 1925.

La réduction du géraniol :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{}{\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}}{=}CH{-}CH^2OH$$

avait déjà été réalisée à froid sur le Pt, eu 1907, par Wilstätter et Mayer (14) qui ont obtenu du 2-6 diméthyloctane :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}{-}CH^2{-}CH^3$$

et du 2-6 diméthyloctanol.

Enklaar (15) qui, à la même époque, l'hydrogénait sur le nickel suivant la méthode de Sabatier et Senderens, signale la formation des mêmes produits, et il obtient, en outre, un alcool cyclique $C^{10}H^{20}O$ et une autre substance qu'il n'a pas autrement déterminée.

Sur l'oxyde de Pt., et à la pression ordinaire, même à température aussi basse que possible, sans mouiller le catalyseur (160-165°), j'ai obtenu les mêmes produits et en plus du para-menthane qui proviendrait d'une déshydratation et isomérisation partielle du géraniol en terpinène, lequel subirait, à son tour, la réduction.

Mais les résultats sont complètement différents si on l'on opère dans le vide. Si l'hydrogénation est alors moins active, elle est, en revanche, infiniment plus sélective. On n'obtient ainsi, à peu près uniquement, que du citronellol :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\overset{CH^3}{\overset{|}{C}H}{-}CH^2{-}CH^2OH$$

Après un premier passage sur l'oxyde de platine, à 130°, sous 50 mm., l'indice de réfraction montre que près de 30 0/0 de géraniol ont été transformés en citronellol, puis l'hydrogénation se ralentit et la transformation en citronellol n'est totale qu'après 7 passages.

La courbe I représente l'allure de cette réduction.

Il y a un palier excessivement net, et il semble que sous ce vide, il soit impossible de pousser plus loin l'hydrogénation.

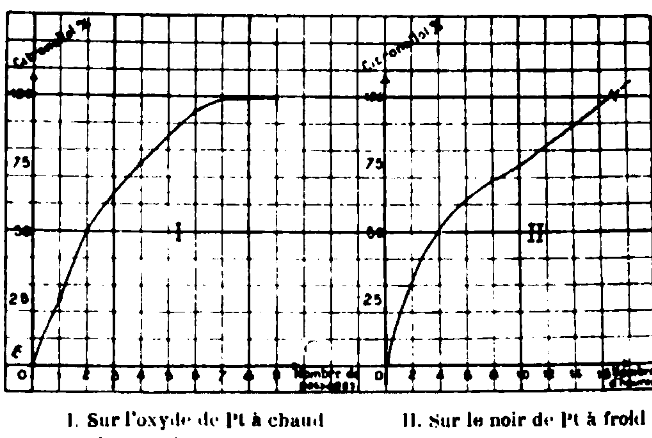
On peut, d'ailleurs, arriver au même résultat après un seul passage, en prenant un catalyseur sur ponce plus finement granulée.

Ce citronellol est identique à celui que nous avions déjà obtenu à la pression ordinaire, mais sur un platine convenablement fatigué.

J'ai déterminé les constantes suivantes :

$$Eb = 214\text{-}215°, \quad Eb_{12} = 107\text{-}108° \quad \text{et} \quad n_D^{13} = 1,4513$$

(14) *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 1478.
(15) *[illegible]* ch. [illegible] t. [illegible], et *Centralblatt*, 19[illegible]7, t. 2, p. 56.



I. Sur l'oxyde de Pt à chaud (*dans le vide. t = 130°*)

II. Sur le noir de Pt à froid (*à la p. ordinaire. t. = 20°*)

J'ai obtenu son allophanate :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad\;\; \rangle C{-}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}H}{-}CH^2 \\ CH^3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad NH^2{-}CO{-}NH{-}COOCH^2 \end{array}$$

en faisant arriver directement dans l'alcool des vapeurs d'acide cyanique provenant, lui-même, de la décomposition par la chaleur (dans un lent courant de gaz carbonique sec) d'acide cyanurique, placé dans un tube chauffé sur une grille à analyse, suivant la technique de Béhal (16).

Après saturation par l'acide cyanique, il y a eu prise en masse cristalline blanche; j'ai abandonné le produit à lui-même jusqu'à disparition de l'odeur cyanée. On reprend par l'alcool ordinaire dans lequel l'allophanate est soluble et on filtre pour se débarrasser des impuretés solides constituées par des produits de repolymérisation de l'acide cyanique. On évapore le filtrat; le résidu est lavé à l'éther et au pétrole (35-60°).

Après cristallisation dans l'éther de pétrole (75-85°), j'ai obtenu un allophanate F. 112°,5-113°,5, et ce point de fusion ne varie pas après plusieurs recristallisations, tandis que l'allophanate que j'ai séparé à partir d'un citronellol naturel actif ($\alpha_D = + 3°,30'$ sous 1 dm.) fond à 104-105° (17).

L'alcool obtenu devrait être le rhodinol inactif puisque nous sommes parti d'un géraniol possédant surtout la double liaison en 2, mais il diffère nettement du produit de Barbier et Bouveault

Il y a une vingtaine d'années, une vive controverse s'est élevée entre Barbier et Bouveault d'une part, Tiemann et Schmidt de l'autre, relativement à la constitution de ces alcools. Barbier et

(16) *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. **25**, p. 473.

(17) Un cas analogue d'allophanate d'un racémique fondant plus haut que celui de l'isomère actif a été indiqué par Barbier et Locquin (*C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1554) : l'allophanate de leur tétrahydralinalol inactif fond à 110-111°, tandis que l'énanthiomorphe lévogyre fond à 88°.

Bouveault prétendaient que le rhodinol extrait des essences de roses et de géranium différait par la position d'une double liaison du citronellol, tandis que Tiemann et Schmidt affirmaient que les deux alcools sont deux isomères optiques de pouvoir rotatoire inverse, en s'appuyant sur le fait que l'oxydation du citronellol donne un acide citronellique qu'une oxydation plus profonde transforme à son tour en acétone et acide β-méthyladipique droit.

Mais le citronellol possédant quelques réactions différentes de celles du rhodinol droit, on en a conclu que ce ne pouvait être le rhodinol, et ne pouvant lui donner la formule de constitution du rhodinol, on lui a alors assigné la constitution suivante :

$$\begin{matrix} CH^2 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!>\! C{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}{-}CH^2{-}CH^2OH$$

Or, à partir d'un citronellol, en préparant un citronellate de citronellyle par la méthode de Titschenko, puis par sa saponification et éthérification de l'acide citronellique, nous avons constaté une différence très nette des points d'ébullition des éthers ainsi obtenus, différence qui s'accentue encore beaucoup lorsqu'on passe des éthers éthyliques aux éthers amyliques :

Citronellate d'éthyle....	*a*) $Eb_{10} = 120\text{–}125°$		Δ Eb = 5–15°
	b) $Eb_{10} = 130\text{–}135°$		
Citronellate d'amyle....	*a*) $Eb_{12} = 157°$		Δ Eb = 18–23°
	b) $Eb_{12} = 175\text{–}180°$		

Il y avait lieu de supposer que cette différence des points d'ébullition était due à l'existence de deux isomères, dont l'un aurait été le rhodinate et l'autre le citronellate. Mais l'étude de ces fractions par l'ozone nous a seulement montré que nous avions très nettement, dans les deux cas, un mélange des deux isomères et cela ne fait que confirmer l'observation de Harries et Himmelmann (18) qui, en étudiant l'action de l'ozone sur le citronellal, ont montré, en 1908, que ce produit contient une forte proportion de l'alcool ayant la formule de Barbier et Bouveault.

Si l'on compare les constantes de notre produit à celles du rhodinol de Barbier d'une part, et de l'autre à celles du citronellol :

Rhodinol......... (Barbier et Bouveault)	*l*	$Eb_{10} = 110\text{–}111°$	$d_0 = 0{,}873$	$n_D = 1{,}45789$
Citronellol naturel.	*d*	$Eb_{10} = 110°$	$d_{17,5} = 0{,}8565$	$n_D = 1{,}45659$
Citronellol synthétique.......... (Grignard et Escourrou)	*i*	$Eb_{12} = 107\text{–}108°$	$d_{14} = 0{,}8513$	$n_D^{14,2} = 1{,}45147$

(18) *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 2187.

on voit qu'elles s'écartent du rhodinol de Barbier, tandis que les constantes du citronellol se rapprochent beaucoup de celles de notre produit synthétique, qui possède surtout la liaison éthylénique en 2, et finiraient vraisemblablement, à la limite, par se confondre si l'on pouvait trouver un citronellol pur exempt d'isomère.

L'isomérisation du citronellal en isopulégol, indiquée en faveur de la forme limonénique, ne serait pas une preuve suffisante, cet aldéhyde étant généralement constitué par un mélange des deux formes α et β, ainsi que l'ont confirmé nos recherches par l'ozone.

Donc le citronellol paraîtrait bien l'inverse optique du rhodinol, comme l'ont prétendu Tiemann et Schmidt, à moins que ce dernier ne diffère, lui-même, du citronellol par la place de la double liaison qu'il aurait alors en 1. C'est ce que nous nous proposons de rechercher.

En prenant comme catalyseur, au lieu de l'oxyde de platine, du nickel préparé par réduction de l'oxyde obtenu par calcination du nitrate purifié, et monté sur ponce excessivement fine, j'ai isolé après un seul passage à 150° sous 90 mm., à peu près uniquement le même citronellol :

$$Eb = 213\text{–}215^\circ \qquad n_D^{11} = 1{,}45037 \qquad d_{13} = 0{,}850.$$

Il est évident que cette sélectivité de la fixation de l'hydrogène doit se retrouver, à plus forte raison, dans le citral, le groupement fonctionnel aldéhyde étant plus actif, oriente plus fortement qu'un hydroxyle la fixation d'hydrogène sur la double liaison voisine. C'est bien ce que nous avons vérifié.

L'allophanate de ce dernier citronellol, préparé selon les indications sus-mentionnées, fond à 112-113°,5, tandis que celui du produit que nous avions obtenu par la méthode au Pt, à la pression ordinaire, fondait à 111-111°,5. J'ai bien essayé de relever ce point par de nouvelles cristallisations, maie en vain. Cependant, le mélange des deux allophanates, en quantités à peu près égales, fond à 111-112°; il n'y a donc pas de dépression sensible.

Or, nous avions déjà reconnu que notre citronellol était un mélange de l'isomère α (1-éthylénique), en petite quantité, avec beaucoup de l'isomère β (2-éthylénique). Il est possible que l'allophanate isolé soit, lui-même, un mélange des deux formes (19), et que la proportion soit légèrement différente dans les deux cas. Nous avons été ainsi conduit à essayer de doser les deux formes dans nos différents produits et cette étude a déjà été publiée au *Bulletin*.

(19) Un cas analogue a été signalé par Tiemann et Schmidt voir *Bull. Schimmel*, 1915, p. 78, pour la semi carbazone du citronellal qui, bien que fondant constamment à 84°, est un mélange de deux semicarbazones, comme le montre le traitement par l'ozone.

b) *Réduction à la pression ordinaire.*

Nous avions déjà réalisé, M. Grignard et moi (20) cette réduction modérée du géraniol, mais à la pression ordinaire avec un platine convenablement fatigué.

Cette hydrogénation fut effectuée sur 30 gr. de géraniol « Java » dissous dans 50 gr. d'éther, en présence de 1gr,5 environ de noir de Pt. L'hydrogène arrivait sous une pression d'un mètre d'eau maximum dans le flacon-laboratoire agité énergiquement à raison de 80 à 100 secousses par minute.

L'hydrogénation moins sélective n'est marquée sur la courbe II (p. 63) par aucun palier. Il faut s'arrêter lorsque le volume d'H absorbé est théorique (une molécule d'H par molécule d'alcool).

Après séparation du platine et distillation de l'éther, on rectifie dans le vide. Le produit obtenu distille intégralement à 107-108°, sous 12 mm.; il possède une odeur de rose de Provins très pure et présente les constantes suivantes :

$n_D^{14,2} = 1,45147$ et $d_{14} = 0,8513$. Réfraction moléculaire : trouvé, 49,38; calculé, 49,258.

Analyse. — Subst., 0gr,1255; CO^2, 0,3545; H^2O, 0,1490. — Trouvé : C 0/0, 77,02; H 0/0, 13,18. — Calculé pour $C^{10}H^{20}O$: C 0/0, 76,92; H 0/0, 12,82.

Si l'on soumet, dans les mêmes conditions que précédemment, ce citronellol à l'action de l'acide cyanique, il y a encore prise en masse intégrale à la fin de l'opération (21). L'allophanate purifié fond à 111-111°,5.

3° Hydrogénation sélective du limonène sous pression réduite.

J'ai également étudié la fixation de l'hydrogène dans le vide, sur le limonène :

CH^3
|
C
H^2C ⁄ ⫽ HC
H^2C \ ⁄ CH^2
CH
|
CH^3–C=CH^2

Le limonène utilisé me fut gracieusement fourni par la Maison Bernard et Escoffier, de Grasse, à laquelle je suis heureux d'adresser ici mes remerciements.

Sa densité et son indice de réfraction étaient normaux :

(20) Grignard et Escourrou, *Bull. Soc. chim.*, 1925, p. 546.

(21) Ce phénomène est une preuve de plus de l'unité de notre produit quand on considère combien les mélanges d'allophanates sont difficilement cristallisables.

$d_{14} = 0,847$; $n_D^{15} = 1,4717$; $Eb_{760} = 175\text{-}176°$, et son pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{14} = +116°,1$.

J'ai tenté dans le vide la réduction de l'une des deux doubles liaisons à l'exclusion de l'autre.

On savait déjà que la double liaison terminale 8 s'ydrogène plus aisément que celle qui est à l'intérieur du cycle (22).

La suppression de la double liaison 8 donne du carvomenthène ayant sensiblement même pouvoir rotatoire que le produit primitif, mais qui ne fixe plus que 2 at. de brome au lieu de 4.

Si, au contraire, on réduit la double liaison 1, on détruit la dissymétrie de la molécule; le pouvoir rotatoire disparaît et une simple mesure de la rotation permet le dosage du corps ainsi formé. Mais ceci n'est vrai que pour l'hydrogénation dans le vide, car, à la pression ordinaire, sous l'influence de la chaleur, le produit subit une racémisation partielle.

Donc, en combinant l'indice de brome et la mesure du pouvoir rotatoire, il est possible de suivre la marche et la qualité de la réduction.

Après un seul passage dans le vide, sous 20 mm., le brome indiquait que 10 0/0 environ du produit avait été hydrogénés, tandis que le pouvoir rotatoire n'avait pas sensiblement varié; et sous ce vide de 18-20 mm., l'hydrogénation refusait de se poursuivre davantage, malgré plusieurs passages successifs sur le catalyseur. Il était nécessaire, pour la continuer, d'opérer sous des pressions moins réduites de 150 à 200 mm. Il y avait là une anomalie qu'il fallait expliquer et qui semblait déceler la présence d'un isomère ou d'une impureté très facile à hydrogéner.

L'étude de la constitution du limonène par l'ozone m'a alors montré qu'il n'y avait, en réalité, que 80 0/0 environ de forme limonène, mise en évidence par le dosage dans les produits de décomposition par l'eau de l'ozonide, de l'acide formique dosé à l'état de CO^2 et 12 0/0 environ de terpinolène :

Terpinolène.	α-Terpinène.	β-Terpinène.
CH^3	CH^3	CH^2
C	C	C
H^2C — CH	H^2C — CH (I)	H^2C — CH^2 (II)
H^2C — CH^2	H^2C — CH	H^2C — CH
C	C	C
CH^3-C-CH^3	CH^3-C-CH^3	CH^3-C-CH^3

par dosage de l'acétone suivant la méthode à l'hypoiodite de Messinger (23).

Il reste 8 0/0 d'indéterminé, très probablement de l'α-terpinène I résultant d'une isomérisation partielle du terpinolène, mais il ne

(22) Sabatier et Senderens, *Ann. Chim. et Phys.*, 1905, p. 39. et Vavon, *C. R.*, 1911, t. 152, p. 1675.

(23) *D. ch. G.*, 1888, t. 21, p. 3366.

m'a pas été possible de le caractériser. La destruction par l'eau de l'ozonide donne bien naissance à une γ-dicétone, décelée par la réaction du pyrrol, mais elle peut être caractéristique aussi bien du terpinolène que de l'α-terpinène.

La proportion de terpinolène existant dans le limonène étant d'environ 12 0/0, il était tout naturel de penser que les 10 0/0 de produit hydrogéné étaient du terpinolène, mais un nouveau dosage par l'ozone du produit de la réduction a montré qu'il n'en était rien, car on trouve alors environ 88 0/0 de forme limonène ou dipentène et 3 à 4 0/0 de terpinolène.

Il y a deux interprétations possibles :

a) Ou bien le terpinolène se serait partiellement isomérisé en dipentène; Wallach (24) a signalé, en 1893, que cette isomérisation s'effectuait déjà sous l'influence de la chaleur seule, et elle expliquerait le relèvement du pourcentage en limonène, dosé en $H.CO^2H$. Ce serait alors sur le terpinène, plus facile à hydrogéner en raison de son système de doubles liaisons conjuguées, qu'aurait porté la réduction;

b) Ou bien, ce qui est tout aussi vraisemblable, le terpinolène se serait transformé, en partie, en α-terpinène qui aurait encore subi la réduction, mais avec isomérisation partielle, sous l'influence de la chaleur en β-terpinène, dont le CH^2 terminal donnerait aussi du formol et de l'acide formique qui seraient comptés, à tort, comme provenant de la forme limonène.

Ces deux explications ne sont pas en désaccord avec les faits d'isomérisation actuellement connus; et en particulier le passage de l'α-terpinène à la forme β serait tout à fait analogue aux isoméries des α- et γ-cyclogéraniolènes mises en évidence dans mes recherches sur ces corps : (25)

H^3C CH^3
C
H^2C $CH\text{-}R$
H^2C $C\text{-}CH^3$
CH

α-Cyclogéraniolène.

H^3C CH^3
C
H^2C $CH\text{-}R$
H^2C $C{=}CH^2$
CH^2

γ-Cyclogéraniolène.

Il semblerait, en tout cas, ressortir de ces faits que l'on n'a jamais eu de limonène pur. Le produit auquel Wagner a attribué la constitution aujourd'hui admise, ne répondait sûrement pas à la seule formule du limonène; on peut seulement dire qu'il était riche en cette forme.

Ce n'est pas, en effet, en oxydant 60 grammes de carvène (limonène) qu'il est permis, en se basant sur l'obtention de quelques décigrammes d'acide térébique, d'attribuer une formule unique à ce corps, comme l'avaient fait d'abord Wagner et Archangelsky (26).

(24) *Liebigs Annalen*, 1893, t. 275, p. 109.
(25) R. Escourrou, thèse doctorat, Lyon, 1922, p. 97,
(26) *D. ch. G.*, 1894, t. 27, p. 1658 et 2270.

De même, l'oxydation du limonène réalisée par Godlewsky (27), au moyen du MnO^4K, qui donne avec un rendement très faible de l'acide oxyterpényllque :

```
CH² ———————— CH ———————— CH²
|            |            |
|      CH³-C-CH²(OH)      |
|            |            |
COOH         O ————————— CO
```

identique à celui que Best (28) a obtenu par oxydation de la carvone, ne saurait constituer un critère de sa pureté.

Il suffit, d'ailleurs, pour être édifié, de relever les divergences des pouvoirs rotatoires indiqués pour le limonène par divers auteurs. Le maximum semble avoir été trouvé par Schimmel avec $[\alpha]_D = +124°$. Wallach et Conrady indiquent $[\alpha]_D = +120°.47$. Perkin : $[\alpha]_D^{15} = +114°,6$ et $+112°$.

On n'a pas même pu isoler un limonène lévogyre $[\alpha]_D = -124°$, qui serait l'antipode optique du produit de Schimmel. Wallach donne pour la forme gauche $[\alpha]_D = -105°$, et Wallach et Conrady : $[\alpha]_D = 103°,51$ (29). (On a ainsi déterminé au 1/100 le pouvoir rotatoire d'un corps qui doit contenir plus de 30 0/0 d'impuretés.)

On sait, en outre, d'après les recherches de Bobrisch (30), que seul le limonène extrait de l'essence d'orange douce a sur l'huile phosphorée une action conservatrice, tandis que le limonène de l'essence de carvi n'a pas cette propriété. Il semble alors à présent possible d'expliquer la raison de cette anomalie par la présence des isomères qui accompagnent ces deux limonènes : dans le limonène d'essence d'orange douce, qui est aussi celui que nous avons examiné, c'est le terpinolène ou le terpinène qui doivent avoir cette action conservatrice et, dans ce but, il pourrait être préférable d'utiliser ces produits seuls.

(Faculté des Sciences de Lyon. Chimie générale.)

N° 126. — Réactions des molybdates alcalins sur les éthers maliques et tartriques; par E. DARMOIS.

(2.10.1928.)

J'ai indiqué dans des mémoires précédents (1) quelques propriétés des complexes obtenus avec l'acide molybdique et les malates. Je rappelle que deux séries de ces complexes sont très nettes ; elles dérivent des 2 acides (I) $MoO^3,2C^4H^6O^5$ et (II) $2MoO^3$.

(27) *Chem. Centralblatt*, 1899, t. 1, p. 1241.
(28) *D. ch. G.*, 1894, t. 27, p. 1218.
(29) Plus récemment, Braun et Lemke, *D. ch. G.*, 1923, t. 56, p. 1562 qui auraient obtenu un limonène d'une plus grande pureté en passant par son tétrabromure, indiquent :

$$[\alpha]_D^{20} = +126°,8 \text{ et } -122°,6.$$

(30) *Pharm. Zentralh*, 1909, t. 50, p. 618, et *Bull. Schimmel*, 1909.
(1) Voir en particulier, *Bull. Soc. chim.*, 1926, p. 621-723.

$C^4H^6O^5$; la formation de ces complexes est instantanee à partir des molybdates solubles et de l'acide malique. J'ai donné déjà quelques indications sommaires sur l'action de MoO^3 et des molybdates sur le malate d'éthyle (2); ce sont ces indications que je complète ici.

1. *Préparation du malate d'éthyle. Procédé d'étude.*

Le malate d'éthyle a été préparé par éthérification d'un mélange d'acide malique sec et d'alcool absolu dans leqael on a fait passer un courant d'HCl pur et sec, la préparation étant effectuée avec les précautions d'usage. La rectification, portant sur 75 gr. d'éther brut, a été faite en 2 portions pour lesqaelles on a mesuré la rotation soas 5 cm. Aussitôt après la préparation, on a obtenu les valeurs suivantes pour les raies du mercure :

$$(1) \begin{cases} \alpha_J^{5\,cm} = -5,11 \\ \alpha_V = -6,01 \end{cases} \qquad (2) \begin{cases} \alpha_J^{5\,cm} = -6,06 \\ \alpha_V = -6,72 \end{cases}$$

Il s'est trouvé que les mesures sur les réactions qui vont suivre n'ont pu avoir lieu que 20 mois après la préparation : on a mesuré à ce moment de nouveau le pouvoir rotatoire qui a donné les valeurs suivantes :

$$(1)' \begin{cases} \alpha_J = -3,72 \\ \alpha_V = -3,40 \\ \alpha_I = -5,00 \end{cases} \qquad (2)' \begin{cases} \alpha_J = -5,95 \\ \alpha_V = -6,58 \\ \alpha_I = -9,65 \end{cases}$$

Pratiquement l'échantillon (2) était resté inaltéré; (1) avait subi une altération sérieuse sur laquelle nous reviendrons plus loin. Les données sur (2) et (2)' ont été comparées à celles de la littérature; on peut affirmer que le malate a une rotation plutôt supérieure à celle du malate préparé par Walden (3) et une dispersion rotatoire qui coïncide avec celle de Guye et Jordan (4). C'est l'échantillon (2)' qui a été d'abord employé.

J'ai vérifié pour commencer que l'action de MoO^3 et des molybdates sur le malate d'éthyle est nulle à froid ; la rotation du mélange est invariable. A 100°, l'action est importante, mais elle s'accompagne d'une réduction de MoO^3 ; le liquide se teinte en bleu foncé et les observations deviennent difficiles. Pour diminuer l'importance de cette action secondaire, j'ai opéré à 80° (±0,5), température maintenue par un régulateur à gaz. Les liqueurs à mélanger sont placées, à cette température, dans un bain d'eau qui entoure le tube polarimétrique ; on effectue le mélange dans une fiole portée aussi à 80° et on compte les temps à partir du mélange. Le liquide

(2) *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 455.
(3) *Zeit. physik. Ch.*, 1895, t. **17**, p. 249.
(4) *C. R.*, 1896, t. **122**, p. 883.

est ensuite versé dans le tube polarimétrique, par une tubulure centrale. Grâce à ces précautions, l'homogénéité du liquide est telle que les observations peuvent commencer quelques minutes après le mélange. Ces observations ont été faites sous 3 dm. pour la raie verte du mercure ; on établissait l'égalité des deux plages polarimétriques et, à l'instant où on la jugeait bonne, on déclanchait la deuxième aiguille du chronomètre ; il était facile, après la lecture de la rotation, de savoir l'heure de la mesure.

Le malate d'éthyle a presque toujours été employé à la concentration de 1gr,90 (1/100 mol.) dans 100 cc. à 80° ; dans ces conditions l'éther pur donne une rotation $\alpha_v^{3dm} = -0,72$. La formation des complexes faisant intervenir les deux proportions (I) et (II), j'ai employé successivement ces deux proportions pour l'éther et MoO^3 et, pour chacune d'elles, j'ai étudié des molybdates plus ou moins saturés en base ; l'expérience montre, comme nous allons le voir, que la vitesse de la réaction ne devient notable que pour une proportion de base déterminée.

II. *Etude de la réaction dans les proportions* $MoO^3 + 2C^4H^4O^5(C^2H^5)^2$.

Dans 50 cc., on a 0gr,95 d'éther et 2,5/1000 MoO^3 ; celui-ci provient d'une solution titrée. Dans la fiole contenant MoO^3, avant le mélange, on ajoute une quantité de base (NaOH, KOH, NH^3) correspondant à la saturation plus ou moins complète de MoO^3 ; la réaction est alors celle d'un molybdate plus ou moins acide sur le malate d'éthyle. Nous indiquons ci-dessous les divers mélanges effectués, avec les valeurs de α_v^{3dm} en fonction du temps.

a) MoO^3

T	13m 1/4	45m 1/4	87m	2h 15m
α_v^{3dm}	— 0.80	— 0.91	— 1.01	— 1.11

b) $MoO^4H^{3/2}Na^{1/2}$ (MoO^3 + 1/2 NaOH).

T	8m	27m 1/2	48m 1/2	106m	215m	7h
α	— 0.74	— 0.86	— 0.91	— 1.12	— 1.22	— 1.17

c) MoO^4HNa (MoO^3 + NaOH).

T	6m 1/4	26m 3/4	47m 1/2	77m	2h 30
α	— 0.86	— 1.29	— 1.54	— 1.77	— 2.0[illegible]
T	5h 27m	6h 32m	7h 31m	8h 30m	
α	— 1.72	— 1.55	— 1.38	— 1.24	

d) MoO^4Na^2.

T	13m	30m 3/4	52m 3/4	85m 1/2	149m
α	— 1.06	— 1.49	— 1.95	— 2.47	— 3.31
T	3h 58m	5h	5h 55m	7h 1m	8h 8m
α	— 3.82	— 3.93	— 3.99	— 4.01	— 4.0[illegible]

e) $MoO^4Na^{5/2}$ (MoO^4Na^2 + 1/2 NaOH).

T	8m	19m 1/4	44m 1/2	69m	111m
α.............	— 0.88	— 1.12	— 1.40	— 1.71	— 2.17
T	2h 39m	5h	6h 13m	7h 26m	8h 48m
α.............	— 2.57	— 3.25	— 3.40	— 3.58	— 3.70

f) MoO^4Na^3(MoO^4Na^2 + NaOH).

T	8m 3/4	24m	56m	99m	2h 31m
α.............	— 0.93	— 1.09	— 1.50	— 1.76	— 2.05
T	4h 48m	5h 52m	6h 56m	7h 40m	
α.............	— 2.69	— 2.86	— 3.00	— 3.05	

Pour montrer l'influence de la concentration, nous joignons encore deux séries effectuées avec la proportion MoO^4Na^2 + $2C^4H^4O^5(C^2H^5)^2$, mais avec des concentrations moitié et double de la précédente, soit 0gr,95 et 3gr,80 d'éther dans 100 cc.

g) MoO^4Na^2 — Conc. $c/_2$.

T	9m 3/4	42m 1/2	61m 3/4	93m 1/2	122m
2 α (5).........	— 0.88	— 0.98	— 1.18	— 1.64	— 1.90
T	2h 45m	5h 19m	6h 18m	7h 28m	9h 18m
2 α (5).........	— 2.22	— 3.10	— 3.30	— 3.45	— 3.60

h) MoO^4Na^2 — Conc. 2 C.

T	15m 1/2	18m 1/4	28m 3/4	39m 3/4
α/2 (5).........	— 1.635	— 1.78	— 2.22	— 2.625
T	52m 1/4	77m	99m 3/4	3h 20m
α/2 (5).........	— 2.975	— 3.52	— 3.855	— 4.41

Les courbes de la figure 1 représentent la variation de $\alpha\,\frac{3\text{dm}}{v}$ avec T pour les divers mélanges étudiés; elles partent toutes du point (0,-0,72). On y remarque les particularités suivantes : 1° La mutarotation varie peu quand on passe de MoO^3 au sel $(MoO^4)^2H^3Na$; on verra plus loin (tartrate d'éthyle) que dès qu'on dépasse la proportion de 1 NaOH pour 2 MoO^3, la mutarotation devient beaucoup plus rapide. Pour MoO^4HNa, la vitesse est notable au début; elle croît encore pour MoO^4Na^2, mais diminue ensuite pour les molybdates plus riches en soude. La concentration agit dans un sens très net, la vitesse augmente avec la concentration; 2° la rotation, gauche au début, croît en valeur absolue pour tous les molybdates étudiés; elle tend nettement vers une limite pour MoO^4Na^2, mais se relève aussi très nettement pour MoO^4HNa. Nous aurons à tenir compte de ces faits dans nos explications :

(5) On a formé 2 α et α/2 pour rendre les nombres plus comparables à ceux de la série *d*.

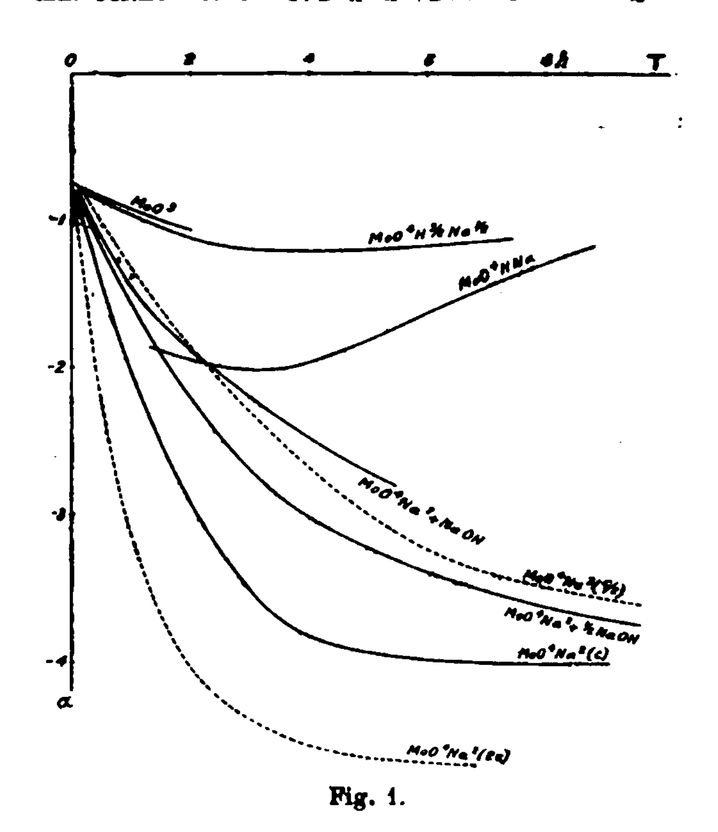


Fig. 1.

III. *Proportion* $2MoO^3 + C^4H^4O^5(C^2H^5)^2$.

Mêmes remarques que plus haut. Suivent les résultats :

k) $MoO^4\ H^{3/2}\ Am^{1/2}$.

T	18^m	71^m	102^m	134^m
α...............	— 0.78	— 1.06	— 1.12	— 1.20

Les observations sont arrêtées par le dépôt d'un molybdate acide sur les glaces du tube.

l) $MoO^4\ H^{5/4}\ Am^{3/4}$.

T	8^m 1/2	17^m 1/4	26^m 1/2	48^m 1/2	76^m 1/2
α...............	— 1.13	— 1.42	— 1.64	— 1.96	— 2.26

Dépôt comme en *k*.

m) MoO^4 H Am.

T	12^m 1/4	21^m	46^m	63^m	87^m 1/2
α...............	— 1.54	— 1.96	— 2.85	— 3.16	— 3.46
T	172^m	$3^h\ 32^m$	$4^h\ 44^m$	$5^h\ 33^m$	
α...............	— 3.44	— 3.06	— 2.43	— 2.00	

n) $MoO^4 H^{1/2} Am^{3/2}$.

T.	7m 3/4	11m 1/2	16m 1/2	30m	39m 3/4	47m 3/4
α.	— 1.36	— 1.71	— 2.08	— 2.88	— 3.28	— 3.56
T.	58m	72m 1/4	88m 1/2	100m 1/2	118m 1/4 (*)	168m
α......	— 3.85	— 4.07	— 4.21	— 4.27	— 4.28	— 4.09

(*) Dispersion de la solution $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_J = -3.66 \\ \alpha_V = -4.29 \\ \alpha_I = -7.98 \end{array} \right\}$ $\rho = \alpha_I : \alpha_J = 2.17$

o) MoO^4Na^2.

T.....	8m 1/2	15m 3/4	22m 1/2	33m 3/4	52m 1/4	68m 1/2	86m 1/4
α	—1.00	—1.38	—1.74	—2.24	—3.03	—3.39	—3.70
T.....	103m 1/4	124m	145m 1/4	173m	198m 1/2	230m	
α	—3.81	—4.10	—4.19	—4.22	—4.17	—4.09	

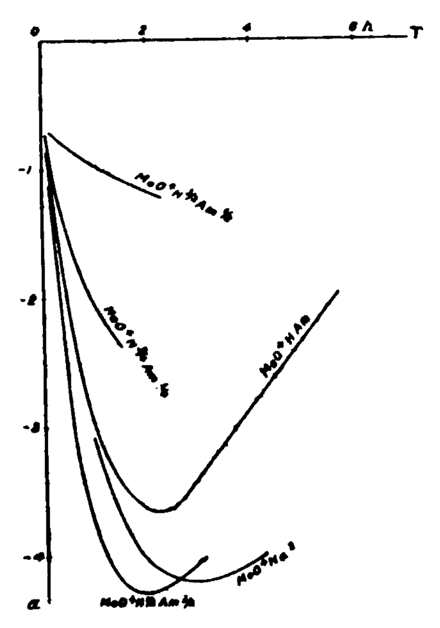


Fig. 2.

Les courbes correspondantes sont représentées figure 2; elles partent également du point (0-0,72). Il n'a pas été possible d'essayer MoO^3, le bleuissement de la solution étant trop rapide ; nous verrons pour le tartrate d'éthyle que le résultat énoncé ci-dessus se conserve : la vitesse initiale de mutarotation ne devient importante que si la quantité de base dépasse 1 mol. pour $2MoO^3$. De plus,

bien que MoO^3 soit, par rapport à l'acide malique, dans la proportion où il donne les composés droits, on obtient d'abord des rotations gauches. Le maximum de rotation gauche est un peu supérieur à celui obtenu pour la proportion $MoO^3 + 2$Ether ; la dispersion rotatoire 2,17 observée à ce moment est celle qui caractérise les complexes gauches ; il n'est donc pas douteux que ceux-ci se forment les premiers, quelle que soit la proportion relative de MoO^3 et de l'éther. Ensuite, il doit y avoir formation de complexes droits ; à 80°, les expériences sont très longues, nous avons vérifié par une expérience directe à 100°, que le complexe droit était isolable. Un mélange de molybdate ordinaire d'ammoniaque et de malate d'éthyle (2/100Mo et 1/100 éther dans 100 cc.) est chauffé à 100° ; on fait des prises de temps en temps ; ces prises sont rapidement refroidies et examinées sous 2 dm. au polarimètre pour la raie verte du mercure :

T (heures).	1/2	1	2	3 1/2	4 1/2	6	7 1/2
α_V^{2dm}.......	—1.15	+1.82	6.00	8.30	11.8	15.05	16.10

On interrompt après 8 h. de chauffe et on laisse évaporer ; le liquide laisse déposer des cristaux très actifs qu'on identifie avec le complexe droit d'Am : $(4MoO^3.2C^4H^4O^5)Am^4$. C'est donc bien le produit final de la réaction dans les proportions $2MoO^4HAm + C^4H^4O^5(C^2H^5)^2$.

IV. *Explication des réactions.*

A partir du mélange $2MoO^4HAm + C^4H^4O^5(C^2H^5)^2$, on obtient finalement le sel complexe droit : le malate d'éthyle est donc finalement entièrement décomposé. Il est certain aussi que la formation du complexe droit est précédée de celle d'un complexe gauche. Dans les mélanges $MoO^4Na^2 + 2C^4H^4O^5(C^2H^5)^2$, la réaction conduit nettement à une limite où [α] reste constant ; la dispersion finalement obtenue est celle des complexes du type $MoO^3.2C^4H^6O^5$. Nous avons essayé d'isoler le produit de la réaction dans ce cas ; aucune tentative n'a réussi ; le sirop est resté incristallisable. Toutefois l'analogie des dispersions rotatoires, la valeur même de [α] autorisent à admettre qu'il s'agit d'un complexe analogue au sel d'Am : $MoO^3.2C^4H^5O^5Am$. D'autre part, l'étude de la saponification du malate d'éthyle sous l'influence des bases (6) conduit à admettre que cette saponification se fait en deux phases, à savoir :

$$C^2H^5\text{-OOC-}CH^2\text{-CHOH-COO}C^2H^5 \rightarrow$$
$$C^2H^5\text{-OOC-}CH^2\text{-CHOH-COOH} \rightarrow \text{HOOC-}CH^2\text{-CHOH-COOH}$$

Enfin nous avons insisté (*loc. cit.*) sur le fait que, pour la formation de nos complexes, il est nécessaire que 2OH voisins se trouvent dans la molécule organique. Le schéma des réactions étudiées doit donc être le suivant :

1° Le malate d'éthyle donne d'abord l'éther acide C^2H^5.OOC.

(6) LUTZ, *D. ch. G.*, 1902, t. 35, p. 2460.

$CH^2.CHOH.COOH$ qui possède bien 2OH voisins ; cet éther se combine à MoO^3 pour donner un corps gauche analogue au composé $MoO^3.2C^4H^5O^5Am$ et qu'on doit formuler $MoO^3.2C^4H^4O^5(C^2H^5)Am$. C'est un sel d'Am pour lequel on peut admettre la formule développée :

$$\left[\begin{array}{l} OOC-CHOH-CH^2-COOC^2H^5 \\ \quad MoO^3 \\ OOC-CHOH-CH^2-COOC^2H^5 \end{array}\right] Am^2$$

La même formule, où H remplace C^2H^5, s'appliquerait au complexe d'Am lévogyre ; c'est celle que nous avons déjà indiquée (7) ; dans le noyau, les valences secondaires sont rattachées aux groupes alcool et le groupement MoO^3 possède 4 positions de coordination ;

2° En présence d'une quantité suffisante de MoO^3, ce complexe gauche est décomposé ; l'éther malique est en somme entièrement saponifié en donnant l'acide malique qui se combine avec le molybdate d'Am. Dans le complexe dextrogyre, il est donc certain que les deux groupes COO de l'acide malique interviennent ; c'est pourquoi j'ai proposé pour le complexe droit la formule :

$$\left[\begin{array}{l} OOC-CHOH-CH^2-COO \\ \quad Mo^4O^{12} \\ OOC-CHOH-CH^2-COO \end{array}\right] Am^4$$

Dans le noyau du complexe, les valences secondaires sont encore rattachées aux groupes alcool et le groupe Mo^4O^{12} possède 6 positions de coordination.

V. *Ordre des réactions.*

Puisque nous admettons la formation du complexe gauche dans tous les cas, nous examinerons d'abord celui où il se forme seul, savoir l'action de MoO^4Na^2 sur $2C^4H^4O^5(C^2H^5)^2$ (séries *d*, *g*, *h*). La solution renferme alors seulement comme corps actifs : 1° Le malate d'éthyle inaltéré ; 2° le complexe gauche ci-dessus. Aux concentrations où nous avons opéré (environ 2 gr. de malate et de complexe dans 100 cc.) le pouvoir rotatoire spécifique du malate en solution dans l'eau est un peu variable avec la concentration ; il augmente quand la concentration diminue ; mais la variation est en définitive assez faible. Le pouvoir rotatoire du complexe est, au contraire, fortement variable, comme on peut s'en assurer en diluant le produit final de la réaction (8). Il est donc probable que

(7) *Bull. Soc. chim.*, 1926, p. 1520.

(8) Il en est de même pour le sel $MoO^3.2C^4H^5O^5Am$, voici qq. nombres ($t = 20°$).

C	5	10	15	20
$(\alpha)_D$	—59.4	—66.8	—70.2	—72.2

les paliers finaux obtenus dans les courbes de mutarotation des séries *d*, *g*, *h* correspondant à une décomposition complète da l'éther malique en éther acide. Il serait trop compliqué da tenir compte dans les calculs de la variation de [α] pour les deux corps actifs; nous supposerons donc [α] constante, quitte à voir ensuite comment la variation de [α] peut les modifier. Si x est alors la proportion d'éther malique restant à l'instant T et si on admet que les [α] sont indépendants de la concentration, la formule d'additivité de Biot donne, entre la rotation α au temps T et la quantité x une relation linéaire; x peut donc se calculer par le rapport $\frac{\alpha \infty - \alpha_T}{\alpha \infty - \alpha_0}$. Si la réaction est bi ou trimoléculaire, $\frac{1}{x}$ ou $\frac{1}{x^2}$ sont fonctions linéaires de T; si elle est monomoléculaire, $\log x$ est fonction linéaire de T. Les tableaux suivants donnent les valeurs de α, x, $\log(10\,x)$ respectivement pour les 3 séries *g*, *d* et *h*, ainsi que celles de $1/x$ et $1/x^2$ pour la série *h*.

Série g				*Série d*			
T	2α	x	log (10x)	T	α	x	log (10x)
9ᵐ 3/4	0,88	0,947	0,976	13ᵐ	1,06	0,891	0,950
12 1/2	0,98	0,915	0,961	52 3/4	1,95	0,624	0,795
61 3/4	1,18	0,850	0,929	85 1/2	2,47	0,468	0,670
93 1/2	1,64	0,697	0,813	149	3,31	0,216	0,3344
122	1,90	0,611	0,786	240	3,82	0,0[illegible]	— 0,[illegible]
165	2,22	0,505	0,7033	355	3,99	»	»
319	3,10	0,215	0,3324	∞	4,03	»	»
378	3,30	0,149	0,1732				
448	3,45	0,100	0				
∞	3,75 (extrap.)						

Série h.

T	α/2	x	log (10x)	1/x	1/x^2
15ᵐ 1/2	1,635	0,773	0,888	1,[illegible]	1,67
52 1/4	2,975	0,441	0,644	2,26	5,10
99 3/4	3,855	0,223	0,348	1,48	20,1
234	4,58	0,042	— 0,396	23,8	566,0
∞	4,75	0			

Il est facile de voir que $1/x$ et $1/x^2$ augmentent beaucoup plus vite que T (courbes pointillées de la figure 3); au contraire, les courbes ($\log x$, T) sont très sensiblement des droites, sauf au début pour les séries *g* et *d* et à la fin pour la série *h* (9). Si on considère donc chacune des séries individuellement, il semble que la réaction soit monomoléculaire ; cependant si c'était exact, la vitesse ne devrait pas dépendre de la concentration; or, l'inclinaison de nos 3 droites est très différente. On peut cependant faire les remarques suivantes : 1° On a supposé que le seul produit de la saponification était l'éther acide et, par conséquent, que le seul corps actif nouveau était le complexe gauche ; il est possible qu'il se forme aussi une faible quantité d'acide malique, donc du complexe $MoO^3 . 2 C^4H^4O^5Na^2$, de rotation un peu différente. Nous avons vu aussi que le pouvoir rotatoire spécifique du complexe $MoO^3 . 2 C^4H^4O^5(C^2H^5)Na$ n'était pas constant ; en solution étendue, il doit être assez fortement décomposé en ses constituants. Ce n'est donc en toute rigueur qu'en solution concentrée que notre calcul s'applique et la loi des réactions monomoléculaires est alors bien véri-

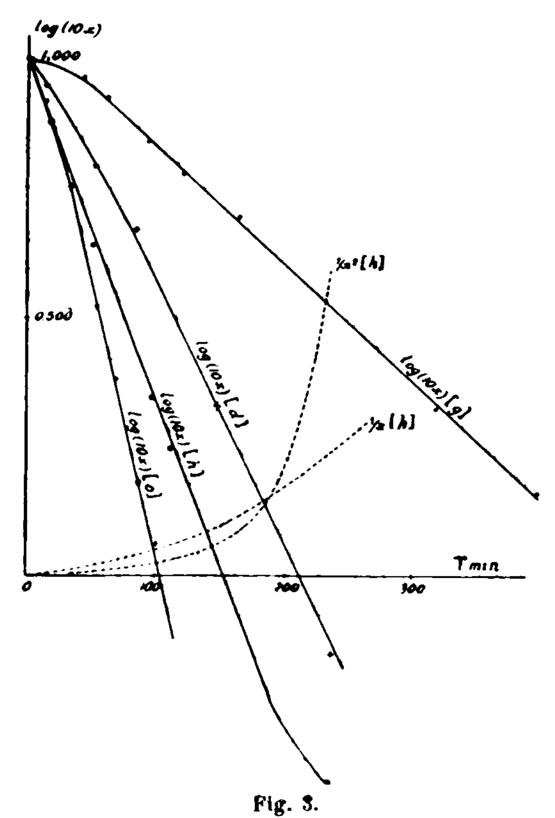


Fig. 3.

(9) Le premier point de la série *g* se place mal.

liée ; 2° le calcul a supposé constants les pouvoirs rotatoires spécifiques de l'éther malique et du complexe. Ce n'est encore qu'en solution concentrée que [α] peut être considéré comme constant pour ce dernier.

Au moins dans les solutions concentrées, on peut donc admettre que la réaction qui détermine la vitesse est monomoléculaire. L'hypothèse la plus simple consiste à admettre qu'il s'agit tout simplement de la saponification du malate suivant l'équation :

$$C^2H^5\text{-OOC-}CH^2\text{-CHOH-COO}C^2H^4 + H^2O \rightarrow$$
$$C^2H^5OOC\text{-}CH^2\text{-CHOH-COOH} + C^2H^5OH$$

réaction qui, à cause du grand excès d'eau doit être considérée comme très approximativement monomoléculaire.

Nous avons traité dans ce qui précède la formation du complexe gauche avec les proportions mêmes de réactifs qui lui correspondent. On considère maintenant la réaction de la série (0) ; on peut répéter le calcul précédent pour les nombres du début ; on obtient les résultats suivants :

Série o.

T	α	x	log (10x)	T	α	x	log (10x)
m 8 1/2	1,00	0,92	0,964	m 68 1/2	3,39	0,237	0,375
15 1/4	1,38	0,811	0,909	86 1/4	3,70	0,149	0,173
22 1/2	1,74	0,708	0,850	103 1/4	3,84	0,109	0,037
33 3/4	2,24	0,566	0,753	124	4,10	0,034	»
52 1/4	3,03	0,337	0,528	173	4,22		

La courbe correspondante est tracée aussi figure 3 et coïncide très convenablement avec une droite ; d'après ce que nous avons déjà dit, la réaction doit être la même que précédemment. L'inclinaison de cette droite est beaucoup plus grande que celle qui correspond à l'essai *d*, où cependant la concentration de l'éther malique est la même ; le coefficient angulaire de la droite (0) est presque exactement 2 fois celui de la droite (*d*). Il est probable que la concentration en MoO^4Na^2 doit intervenir d'une certaine façon ; nous reverrons cette question plus loin.

Expériences avec l'échantillon (1)' de malate. — En faisant avec cet échantillon des expériences analogues à celles relatées plus haut, on s'est aperçu que la mutarotation se produisait, mais que l'addition de molybdate produisait une variation instantanée importante de [α] ; la rotation initiale était —1,65 au lieu de —0,72. Il y avait donc formation immédiate de complexe gauche, ce qui indique que le malate d'éthyle avait été partiellement saponifié, peut-être par l'humidité de l'air (flacon mal bouché).

Action de l'eau sur le malate d'éthyle. — Le malate dissous est chauffé à 80° pendant des temps variables au bout desquels on fait une prise d'essai; on refroidit cette prise et on lui mélange MoO^4Na^2; on n'a constaté aucune variation de $[\alpha]_v$, après 8 h. de chauffage, ce qui indique que la saponification par l'eau distillée est très faible dans les conditions où nous avons opéré.

VI. *Molybdo-tartrates. Action des molybdates sur les tartrates de méthyle et d'éthyle.*

Pour généraliser un peu les recherches précédentes, je dirai quelques mots des expériences que j'ai effectuées depuis longtemps (1921) sur les composés de MoO^3 avec l'acide tartrique. Ces expériences n'ont pas été publiées parce qu'il m'a été impossible d'isoler les composés correspondants.

a) *Molybdo-tartrates.* — L'acide tartrique possède 4 OH coutigus; il est donc probable que le nombre des composés analogues aux molybdomalates est plus grand pour l'acide tartrique que pour l'acide malique (10). J'ai effectué des séries d'expériences analogues à celles rappelées à propos de l'acide malique. Des mélanges $C^4H^6O^5 + n\,MoO^3$ ont été étudiés pour des valeurs de n variables et neutralisés par des quantités croissantes de base (NH^3 ou NaOH); on a calculé le $[\alpha]$ défini comme quotient de la rotation sous 1 dm. par la somme des poids de l'acide complexe et de la soude en solution. Pour n donné, $[\alpha]$ varie considérablement avec la quantité y de base et la courbe $[\alpha] = f(y)$ présente une cassure extrêmement nette. Nous donnerons seulement comme exemple une série de mesures effectuées sur le mélange de $1^{gr},50$ d'acide tartrique (1/100 mol.) et $1^{gr}.76$ de molybdate ordinaire d'Am ($1/100\,M_0 - n = 1$). On ajoute NH^3 au titre 0,5, complète à 50 cc. et polarise sous 2 dm. pour la raie verte du mercure. Le tableau suivant donne les mesures et la valeur de $[\alpha]$ calculée :

NH^3 ajoutée	$\alpha_v^{2\,dm}$	$(\alpha)_v$	NH^3 ajoutée	$\alpha_v^{2\,dm}$	$(\alpha)_v$
0	28°93	221,0	9,7	38°30	279,5
1,94	30,77	234,7	10,7	38,73	281,5
3,88	33,65	251,5	11,6	38,30	277,0
5,82	35,65	265,2	13,6	36,00	258,0
7,76	37,37	274,7			

La cassure est très nette pour $11/1000\,NH^3$; la quantité totale d'NH^3 en solution, en comptant celle du molybdate, est à ce moment à peu près égale à celle qui correspond à la neutralisation de l'acide tartrique. Les composés formés sont donc du type $p\,MoO^3$.

(10) C'est peut-être pour cette raison que la cristallisation est impossible.

$C^4H^4O^6Am^2$; un excès de base les décompose, comme ceux de l'acide malique On n'observe que des rotations droites, quel que soit n et le maximum de $[\alpha]$ s'obtient pour $n = 1{,}5$ environ. Bien que les solutions soient incristallisables, il n'est pas douteux que les molybdo-tartrates existent. Je crois cependant que leur étude serait beaucoup plus difficile que celle des molybdo-malates, à cause du plus grand nombre de composés possibles (11).

b) *Action des molybdates sur les éthers tartriques.* — Cette action doit avoir lieu dans des conditions analogues à celles de l'éther malique ; elle est plus facile à mettre en évidence ; elle a lieu, en effet, avec une vitesse appréciable à la température ordinaire, même pour MoO^3 :

Ex. $t = 18°$. On mélange 1/100 MoO^3 et 1/200 mol. de tartrate de méthyle ($0^{gr},89$) dans 100 cc.

T (heures).......	0	16	26	40	52	66
$\alpha_j^{2\,dm}$.............	+ 0.72	1.68	2.38	3.32	4.32	4.72
T (heures).......	88	114	166	235	320	
$\alpha_j^{2\,dm}$.............	+ 5.78	6.44	7.21	7.56	8.06	

Il s'agit bien de complexes nouveaux ; la dispersion rotatoire $\alpha_{436} : \alpha_{578}$ monte régulièrement de 1,56 à 2,25. Si on mélange MoO^3 et l'acide tartrique dans les proportions précédentes 2 : 1, la rotation finale est 8°,15, la dispersion 2,26, c.-à-d. les valeurs finalea de l'essai ci-dessus. Il s'agit, à n'en pas douter, d'une saponification du tartrate, suivie d'une combinaison de MoO^3 avec l'acide tartrique ou le tartrate acide formé. La vitesse de réaction dépend de la concentration et de la température (12). On retrouve ici des résultats tout à fait semblables à ceux obtenus pour le malate d'éthyle.

Si on neutralise peu à peu MoO^3 avant de le faire agir sur le tartrate, la vitesse de réaction se met brusquement à augmenter quand la teneur en soude dépasse 1 NaOH pour $2MoO^3$. Nous ne donnerons pas de tableaux de nombres, nous contentant des courbes tracées figure 4. Elles représentent la variation de $\alpha_v^{2\,dm}$ pour les mélanges. $1/200\,[2MoO^3 + C^4H^4O^6(C^2H^5)^2 + x KOH]$ dans 100 cc. à $t = 18°$. On voit sur la figure que les premières quantités de KOH produisent plutôt une diminution de la vitesse de réaction ; celle-ci augmente ensuite et très rapidement de $x = 1$ à $x = 2$; pour $x = 3$, elle semble maximum et redescend ensuite. C'est tout à fait ce qu'on a obtenu à 80° pour le malate d'éthyle, avec un renseignement en plus : l'action des faibles quantités de KOH est de sens inverse. On peut remarquer, d'après la forme des courbes pour 2 et 3 KOH, que la réaction, d'abord très rapide, se ralentit ensuite considérablement. C'est un indice qu'elle a lieu probablement ici aussi en deux temps, avec formation immédiate de tartrate acide. On peut vérifier que ce composé, ajouté à MoO^3, donne immédiatement des rotations *droites* de l'ordre de 6-7°, comme

(11) Cf. différences entre les boromalates et les borotartrates, où j'ai pu isoler les premiers et pas les seconds (*J. chim. phys.*, (1925, p. 180 et 624).
(12) *C. R.*, 1923, t. 176, p. 1140.

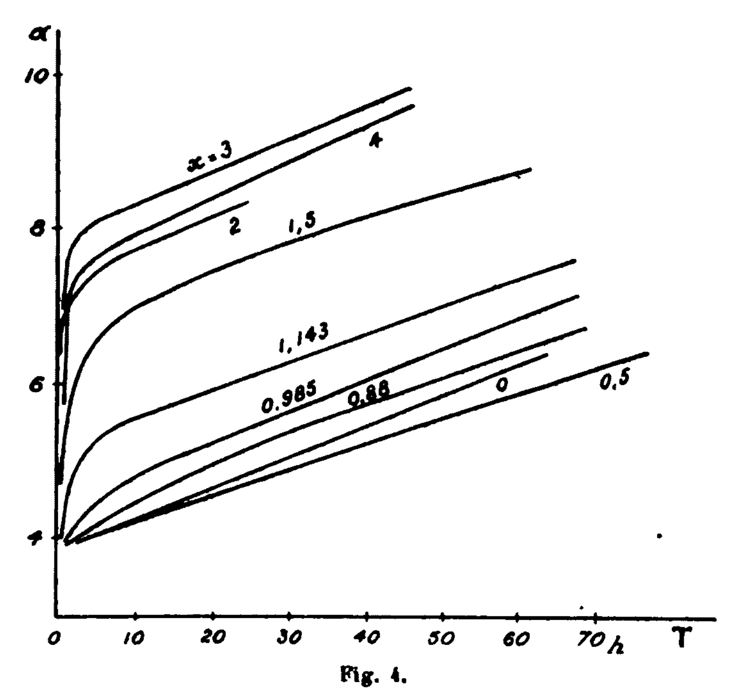


Fig. 4.

celles qui correspondent au coude des courbes; la mutarotation reprend ensuite avec une vitesse assez faible. Les différentes bases donnent des résultats analogues ; par ex. le molybdate ordinaire d'Am qui correspondrait environ à $x = 1,72$ donne une courbe qui se loge entre $x = 1,5$ et $x = 2$. Les deux tartrates de méthyle et d'éthyle donnent des nombres tout à fait voisins. On peut donc admettre que, pour les tartrates comme pour les malates, il y a formation de tartrate acide, puis d'acide tartrique; les rotations observées à chaque instant étant réglées par la proportion relative de MoO^3, de l'acide et de la base (13).

VII. *Quelques remarques sur le mécanisme des réactions ci-dessus.*

On peut admettre, d'après tout ce qui précède, que la saponification est suivie d'une combinaison instantanée de l'éther acide ou de l'acide avec MoO^3 ou les molybdates. On est loin toutefois d'avoir ainsi épuisé la question. La saponification est, en effet, d'abord très lente avec MoO^3 pur; elle devient beaucoup plus rapide dès que la saturation dépasse le terme $(MoO^4)^2H^3Na$. Or, si on se reporte à la courbe de neutralisation de MoO^3 (14), ce terme corres-

(13) On explique ainsi par ex. la remontée de la courbe dans la série C ; le minimum de la courbe correspondrait à peu près à la présence de $1/2[MoO^3.2C^4H^4O^6(C^2H^5)Am]$.

(14) *Bull. Soc. chim.*, 1926, p. 622.

pond à une inflexion dans la courbe; pour les faibles quantités de base, la solution renfermerait probablement un molybdate complexe, peut-être du type $4MoO^3 Na^2O$ (15); pour les quantités supérieures à 1NaOH pour $2MoO^3$, ce molybdate complexe disparaît et la solution renferme de nouveaux molybdates, en particulier MoO^4Na^2. L'allure si différente de la mutarotation avant et après le sel $(MoO)^4)^2H^3Na$ autorise à penser qu'il s'agit de 2 phénomènes différents.

a) *Solutions acides.* — D'après les mesures de Meyer (16) sur la saponification du tartrate d'éthyle par les acides étendus, HCl 0,01 *n* ($p_H \backsim 2$) donne 5 0/0 de saponification à 18° en 240 heures et HCl 0,1 *n* ($p_H \backsim 1$) environ 15 0/0 dans le même temps. Nos expériences avec MoO^3 pur ont été faites avec le titre de 1/10 MoO^4H^2 par litre, solution qui, d'après Honnelaître (17) a le p_H de 1,72; on devrait s'attendre en 240 h. à une décomposition de 10 0/0 environ; d'après les nombres vus plus haut, la décomposition est plus avancée, mais cependant de l'ordre voulu. Il semble que l'action des ions $H^·$ soit insuffisante pour expliquer entièrement la réaction; il faut toutefois remarquer que l'acide tartrique formé disparaît dans nn complexe qui est beaucoup plus acide que MoO^3, il doit se produire une sorte d'autocatalyse. La diminution de vitesse qu'on observe en ajoutant un peu de KOH serait assez d'accord avec une action des ions H^+; la question mérite d'être reprise.

b) *Solutions basiques.* — La vitesse de réaction est ici d'un ordre de grandeur tout à fait différent du précédent; on pourrait penser à une action des ions OH^-; ce ne doit pas être le cas. D'abord le p_H des liquides étudiés est nettement acide et ensuite l'acidité augmente avec le temps. C'est ce qui résulte d'une série de mesures du p_H effectuées sur le mélange du molybdate d'Am et de tartrate de méthyle : 1gr,75 tartrate, 3gr,50 molybdate dans 100 cc. (prop, 2Mo, 1 Ether). On compte les temps à partir du mélange et on suit la variation du p_H avec l'électrode à quinhydrone ($t = 19°C$) (18). Quand T varie de 5 à 150 min., le p_H varie de 4,57 à 3,62, il tend au bout de quelques jours vers la valeur 2,12 qui correspond au mélange de molybdate et d'acide tartrique.

Le p^H est donc constamment acide pendant la réaction; on pourrait penser aussi que le tartrate de méthyle, comme l'a démontré Euler pour d'autres éthers-sels, possède son maximum de stabilité pour un p_H acide. Des essais, dans le détail desquels je n'entrerai pas, m'ont montré que, pour les p_H 5 et 6, la décomposition du tartrate était incomparablement plus faible que celle observée dans nos mélanges. Il faut donc renoncer à une action des ions OH . nous avons vu de plus (*fig.* 1) que, quand on dépasse la neutralité (*fig.* 1) la vitesse est plutôt plus faible.

Nous sommes alors amenés à penser que le catalyseur de la

(15) MALAPHADE, Thèse, Nancy, 1928.
(16) *Zeit. physik. Ch.*, 1909, t. 66, p. 81.
(17) *Ann. Chim.*, 1925, p. 5.
(18) Les volts mesurés sont des valeurs instantanées et non des valeurs d'équilibre, sauf à la fin.

saponification est probablement un ion dont la proportion augmente après la formation du sel $(MoO^4)^2H^3Na$; comme l'ion MoO^{4--}. On sait que, d'après les idées de Brönsted (19), les ions de cette sorte doivent avoir des propriétés basiques marquées. On voit qu'il sera aussi intéressant d'élucider ce point. J'ai déjà signalé sommairement que la vitesse de mutarotation était nettement influencée dans ce cas par la présence de sels neutres (20).

Conclusions

1° La réaction des molybdates sur le malate d'éthyle est un exemple intéressant de mutarotation; elle permet de montrer que la formation des complexes $2MoO^3.C^4H^6O^5$ a lieu en 2 étapes à partir de l'éther malique et de prévoir les formules des complexes molybdo-maliques;

2° L'acide tartrique et les tartrates ont des propriétés exactement analogues à celles des malates;

3° Suivant le degré de neutralisation de l'acide molybdique, on observe des vitesses de saponification très différentes des éthers maliques et tartriques. L'étude ultérieure de ce point doit donner des précisions sur le mécanisme de cette saponification.

(Faculté des Sciences, Paris)

N° 127. — Ethers de l'acide α-bromo-iso-valérianique; par Venancio DEULOFEU.

(25.9.1928.)

Schleicher (1) fut le premier qui prépara des éthers de l'acide α-bromoisovalérianique inactif et ce furent l'éther méthylique et éthylique. Il y a plusieurs années Wheeler et Warnes (2) ont préparé les éthers isobutylique et isoamylique. Par l'action du bromure d'acide sur les alcools correspondants bien déshydratés nous avons préparé les deux éthers propyliques et l'éther allylique jusqu'à présent inconnus. Ces éthers sout des liquides huileux plus pesants que l'eau; l'éther allylique a l'odeur caractéristique des éthers de cet alcool, les deux éthers propyliques sont d'une odeur agréable. Ces éthers subissent une légère décomposition par distillation à la pression ordinaire et il est préférable de les distiller sous pression réduite.

Partie expérimentale.

Le bromure de l'acide α-bromoisovalérianique a été préparé suivant les indications de Fourneau et Florence (3). Les alcools ont été bien déshydratés avant d'être employés.

(19) *Rec. Tr. Ch. P.-B*, 1923, t. **42**, p. 718.
(20) *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 1211.
(1) *Ann. Chem.*, 1892, t. **267**, p. 115.
(2) *Am. Chem. Soc.*, 1900, t. **24**, p. 82.
(3) *Bull. Soc. chim.* (4), 1927, t. **41**, p. 1518.

Préparation de l'éther propylique de l'acide α-bromoisovalérianique $(CH^3)^2{=}CH\text{-}CHBr\text{-}CO^2C^3H^7$.

Sur 40 gr. du bromure d'acide placés dans un flacon, on verse lentement 15 gr. d'alcool propylique normal bien déshydraté. Il se produit un fort échauffement et un rapide dégagement de vapeurs d'acide bromhydrique. Quand tout l'alcool est versé, on chauffe le contenu du flacon au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement d'acide bromhydrique. La réaction finie, on verse le liquide résultant de la réaction, une fois bien refroidi, sur une petite quantité d'eau glacée. L'huile dense qui se sépare est extraite avec de l'éther. Cet extrait bien lavé avec une solution diluée de carbonate de sodium puis avec de l'eau est séché avec du chlorure de calcium pendant une nuit, puis distillé sous pression réduite une fois l'éther chassé par ébullition au bain-marie.

On a recueilli, à 115° sous 36-38 mm. 14 gr. de l'éther cherché ce qui correspond à 38 0/0 de la théorie.

Analyse (Méthode de Stepanow). — Subst., $0^{gr},2174$; NO^3Ag *n*/10, $9^{cc},68$. — Trouvé : Br 0/0, 35,4. — Calculé pour $C^8H^{15}O^2Br$: Br 0/0, 35,8

Préparation de l'éther isopropyliqae $(CH^3){=}CH\text{-}CHBr\text{-}CO^2.C^3H^7$.

On a procédé comme dans la préparation précédente en partant des mêmes quantités de matériel. On a recueilli, sous 33 mm. et à 104°, 15 gr. de l'éther isopropylique cherché ce qui fait 41 0/0 du rendement théorique.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1814$; NO^3Ag *n*/10, $8^{cc},12$. — Trouvé : Br 0/0, 35,6. — Calculé pour $C^8H^{15}O^2Br$: Br 0/0, 35,8.

Préparation de l'éther allylique $(CH^3)^2{=}CH\text{-}CHBr\text{-}CO^2C^3H^5$.

En partant de 80 gr. du bromure de l'acide et de 30 gr. d'alcool allylique on a obtenu 28 gr. de l'éther allylique bouillant à 117-118° sous 10 mm. Le rendement correspond à 38 0/0 du rendement théorique.

Analyse. — Subst., $0^{gr},2168$; NO^3Ag *n*/10, $9^{cc},77$. — Trouvé : Br 0/0, 36,0. — Calculé pour $C^8H^{13}O^2Br$: Br 0/0, 36,0.

Résumé : Par l'action du bromure d'acide α-bromoisovalérianique sur les alcools correspondants on a préparé les deux éthers propyliques et l'éther allylique de cet acide.

(Laboratorio de Química Orgánica,
Facultad de Ciencias E. F. N., Buenos-Aires.

N° 128. — Sur la dichlorométhylarsine;

par MM. Enrique V. ZAPPI et Vanancio DEULOFEU.

(28.9.1928.)

L'observation de Bunsen (1), que la décomposition de l'acide cacodylique par HCl donne, parmi d'autres produits, de la dichlo-

(1) BUNSEN, *Gesammelte Abhandlungen*, t. 1, p. 319.

rométhylarsine, a fourni la base d'une méthode de préparation au laboratoire (2).

La réaction débute par la fixation d'une molécule de HCl qui donne successivement lieu à la formation du chlorhydrate d'acide cacodylique et de trichlorure de cacodyle, lequel sous l'action de la chaleur se dédouble en dichlorométhylarsine et chlorure de méthyle :

$$(CH^3)^2AsO\text{-}OH \xrightarrow{HCl} (CH^3)^2As(OH)^2Cl \xrightarrow{HCl} (CH^3)^2AsCl^3 + H^2O \rightarrow CH^3AsCl^2 + CH^3Cl$$

Des réactions secondaires produisent, surtout si l'on conduit trop hâtivement la distillation, quelques portions de $AsCl^3$ et de méthylarsenic, qui habituellement souillent la dichloro ainsi obtenue.

Faute d'acide cacodylique nous avons essayé de préparer la dichlorométhylarsine en partant du cacodylate de sodium et après plusieurs expériences nous sommes arrivés à établir la suivante méthode basée sur le procédé déjà indiqué.

Partie expérimentale.

100 gr. de cacodylate de sodium (*Farm. Argentine*), de formule $(CH^3)^2AsO.ONa, 3H^2O$, sont additionnés de 300 cc. de HCl concentré ($d. = 1{,}19$). Le sel se dissout avec élévation de température et il se dépose abondamment du NaCl. Après refroidissement, l'on filtre sur Buchner et on concentre la solution claire dans un ballon à distiller sous pression réduite (50 mm.) jusqu'au moment où, en laissant refroidir, le résidu se prenne en une seule masse cristallisée.

Pendant la concentration il se dépose encore quelque peu de NaCl ce qui ne paraît pas nuire au rendement. L'eau évaporée ne contient pas de composés volatils de As, puisqu'elle ne donne aucune réaction avec le réactif de Bougault.

La deuxième partie de l'opération se poursuit dans le même ballon, que l'on met en communication avec un appareil producteur de HCl pur et sec. On commence par chauffer légèrement le ballon et alors que le contenu est fondu on le fait traverser par un rapide courant de HCl sec. La distillation commence aussitôt et on la poursuit jusqu'à complète évaporation du résidu du ballon.

On recueille un distillat qui se partage en deux couches, la supérieure aqueuse, saturée de HCl et de $AsCl^3$, et l'inférieure de dichlorométhylarsine brute.

On peut obtenir tout de suite une dichlorométhylarsine impure, en séparant la couche inférieure, qui est séchée sur du $CaCl^2$ et redistillée en recueillant la portion qui passe de 124-134°.

Rendement : 63 gr., soit 83 0/0 de la théorie.

Analyse (Stepanov). — Subst., 0gr,1520; NO^3Ag $n/10$ consommé : 19cc,1. — Trouvé : Cl 0/0, 44,6. — Calculé pour CH^3AsCl^2 : Cl 0/0, 44,09.

Purification. — Comme on le voit, ce dosage indique la présence de presque 5 0/0 de $AsCl^3$ que l'on peut éliminer en lavant deux

(2) Zappi, *Anal. Soc. Quim. Argentina*, 1915, t. III, p. 447.

fois avec moitié volume de HCl concentré, la dichloro brute avant de procéder à sa distillation. La dichloro lavée est séche sur du $CaCl^2$ pendant 24 heures et distillée, réservant la portion qui passe à 130-132°.

Rendement : la purification subie entraîne la perte d'une forte proportion de dichlorométhylarsine, soluble dans HCl, et ne donne que 40 gr., soit 53 0/0 de produit pur.

Analyse (Stepanov). — Subst., 0gr,1182; NO^3Ag *n*/10 consommé : 14cc,7. — Trouvé : Cl 0/0, 44,1. — Calculé pour CH^3AsCl : Cl 0/0, 44,09.

Quelques variantes, effectuées dans le but de simplifier encore cette méthode, ont conduit toujours à une réduction du rendement. Ainsi, la concentration effectuée tout simplement au bain-marie, à la pression ordinaire, n'a donné que 40 gr. de dichloro brute.

La distillation du résidu cristallisé du ballon, sans courant de HCl, n'a produit que 17 gr. de dichloro brute. Ce fait démontre d'une part l'existence de l'acide cacodylique à l'état de chlorhydrate, et d'autre la stabilité de ce même chlorhydrate aux températures du bain-marie et sous pression réduite.

(Laboratorio de Química Orgánica,
Facultad de Ciencias exactas, Buenos-Aires.)

N° 129. — Isomères optiquement actifs de l'acide phényl-méthyl-glycine-amide-arsinique et leur emploi pour le dédoublement de l'éphédrine; par E. FOURNEAU et V. NICOLITCH.

(26.7.1928.)

Introduction.

Depuis que Pasteur a montré que les microorganismes manifestent parfois une préférence marquée pour une des formes optiquement actives de certains sels, bien des observations sont venues confirmer les différences qui existent entre les isomères droit et gauche quant aux phénomènes biologiques qu'ils déterminent. Dans le cas des travaux de Pasteur il s'agissait principalement de substances considérées comme milieu nutritif. Ce qui nous intéresse tout particulièrement c'est plutôt l'action pharmacologique exercée par des isomères optiques. Il suffit de signaler le cas des adrénalines droite et gauche dont l'une est nettement plus active que l'autre sur la pression sanguine, celui plus récent des psicaïnes (isomère de la cocaïne), qui se différencient non seulement par leur action anesthésique mais encore par leur toxicité, enfin celui des stovaïnes lévogyre et dextrogyre dont l'une est plus anesthésique que l'autre (1) pour constater que, non seulement les microorganismes mais aussi les organismes plus élevés réagissent différemment vis-à-vis des isomères optiques d'un même corps (2).

(1) Fourneau et Ribas, *Ann. Soc., esp. Fis et Quim.*, 1927, t. 25, p. 401

(2) Nous devons signaler un travail tout récent sur les hypnotiques de la série barbiturique, dû à Chi-Ming Hsueh et Marvel, *J. of. Amer. Chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 855). Ces auteurs ont introduit dans l'acide éthyl-

Il ne semble pas qu'on ait beaucoup étudié l'action antiseptique d'isomères optiques, mais dans tous les cas il n'existe, à notre connaissance, aucun travail sur l'action *in vivo* sur les protozoaires des dérivés droit et gauche d'une substance active à l'état racémique. Parmi les protozoaires, les plus faciles à étudier sont, comme on le sait, les trypanosomes, pour des raisons qui ont été souvent exposées et qui sont à la base même des recherches de chimiothérapie. Or, de toutes les substances agissant sur les trypanosomes, et en particulier sur la trypanosomiase humaine (maladie du sommeil) une des plus intéressantes est la tryparsamide découverte par Jacobs et Heidelberger et expérimentée par Brown et Miss Pearce. La tryparsamide n'est pas autre chose que l'acide phénylglycineamide arsinique de formule :

AsO^3H^2

C_6H_4 (noyau benzénique)

$$NH-\overset{H}{\underset{H}{C}}-CONH^2$$

Comme elle ne possède pas de carbone asymétrique nous avons pensé à son homologue supérieur : l'acide phényl-méthyl-glycine-amide-arsinique qui possède, comme on le voit sur la formule ci-après, un carbone asymétrique :

AsO^3H^2

C_6H_4 (noyau benzénique)

$$NH-\overset{H}{\underset{CH^3}{C}}-CONH^3$$

Cet acide a été préparé pour la première fois, en même temps que la tryparsamide, par Jacobs et Heidelberger (3) en faisant agir l'α-bromopropionamide sur l'acide anil-arsinique en solution dans la soude normale. On opère à l'ébullition et la réaction est terminée en trois quarts d'heure environ. Après refroidissement, on précipite par l'acide chlorhydrique sans excès et on obtient 65 0/0 de l'acide cherché.

Nous avons été amené à préparer des matières premières telles que le chlorure de propionyle, le chlorure de bromo-propionyle, la bromopropionylamide. Toutes ces préparations sont connues, mais comme elles sont éparses dans divers ouvrages, et que, non seule-

barbiturique un radical octylique secondaire doué du pouvoir rotatoire. Ils ont ainsi préparé les acides octyléthylbarbitnriques droit et gauche; ils n'ont trouvé de différence ni dans la toxicité ni dans l'effet hypnotique.

(3) *J. of. Amer. Chem. Soc.*, 1919, p. 1597.

ment nous les avons légèrement modifiées, mais que nous avons observé des faits nouveaux dans la préparation des chlorures d'acides bromés, nous pensons devoir les décrire ici. Ayant constaté, en outre, que le nombre des bromures d'acides bromés signalés dans la dernière édition de *Beilstein* était relativement restreint et que ni dans le *Friedlander*, ni dans le *Stelzner* ni dans les *Tables du Chemisches Zentralblatt* on ne trouvait de détails sur ces substances, nous avons préparé également quelques homologues du bromure de bromopropionyle.

Aucun dédoublement n'a été relaté jusqu'ici dans la série des acides aryl-arsiniques. Même dans la série de l'arsenic il y a peu de travaux qu'on puisse signaler et encore ne s'agit-il que de cas tout à fait particuliers. Tout récemment Rosenheim et Plato (4) d'une part, et W. H. Mills et R. Raper (5), d'autre part, ont publié des recherches, les premiers sur le dédoublement de l'acide tripyrocatéchine-arsinique, et les autres sur le dédoublement du sulfure de la *p*-carboxyphénylméthyl-éthyl-arsine.

Le travail de Rosenheim et Plato a un certain intérêt car rien ne fait prévoir que l'acide tripyrocatéchine-arsinique peut être dédoublé. Cependant les auteurs y sont parvenus à l'aide de la cinchonine. Ils ont constaté que cet alcaloïde donne avec l'acide deux sortes de sels : les sels d'une molécule de base et d'une molécule d'acide qui sont incolores, et des sels d'une molécule de base et deux molécules d'acide qui sont jaune foncé.

Le dédoublement est effectué en dissolvant une molécule d'acide et une molécule de cinchonine dans l'alcool à 96° à l'ébullition. Par refroidissement les auteurs obtiennent le sel de cinchonine monoacide cristallisé en tables hexagonales. Le sel obtenu est celui de l'acide lévogyre. En concentrant les eaux-mères ils obtiennent encore le sel de cinchonine avec l'acide lévogyre au lieu d'obtenir son inverse optique. Ils recueillent donc la presque totalité de leur acide sous la forme lévogyre, ce qui n'est pas sans surprendre. Ils expliquent ce fait par une racémisation de l'inverse optique ; la partie restée en solution se redédoublerait, et ainsi de suite.

Les résultats sont les suivants :

Sel de cinchonine	$(M)_D = -1805°$	
Cinchonine	$(M)_D = +661,5$	
Acide calculé	$(M)_D = -2466,5$	
Acide trouvé	$(M)_D = -2187,5$	$(\alpha)_D = -446°4$

Pour préparer l'acide droit les auteurs mélangent une molécule d'acide et une molécule de quinine ou de cinchonidine dans l'alcool à 96° à l'ébullition :

Sel de quinine	$(M)_D = +1857°$
Acide calculé	$(M)_D = +2404,6$
Acide trouvé	$(M)_D = +2002,6$
	$(\alpha)_D = +408,7$

Les résultats publiés dans le travail de W. Hobson Mills et Richard Raper sont également assez inattendus. Ces auteurs

(4) *D. ch. G.*, 1925, t. 58, p. 2000.
(5) *J. of Chim. Soc. London*, 1925, t. 127, p. 2479.

dédoublent le sulfure de la *p*-carboxyphényl-méthyl-éthyl-arsine de formule :

$$C^6H^4 \begin{cases} As \begin{cases} CH^3 \\ {=}S \\ C^2H^5 \end{cases} & (1) \\ CO^2H & (4) \end{cases}$$

Pour l'obtenir ils partent de l'oxyde de tolyl-méthyl-éthyl-arsine :

$$C^6H^4 \begin{cases} AsO < \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} & (1) \\ CH^3 & (4) \end{cases}$$

lequel, oxydé par le permanganate, donne le dérivé carboxylé correspondant :

$$C^6H^4 \begin{cases} AsO < \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} \\ COOH \end{cases}$$

que H^2S transforme en sulfure.

Le sulfure racémique est dédoublé par la brucine et la morphine. Par le sel de bruelne Mills et Raper obtiennent l'acide gauche. $(\alpha)^{20}_{57.80} = -19°,1$: et par le sel de morphine, l'acide droit $(\alpha)^{20}_{57.23} = + 18°,7$ et $(M)^{20}_{5461} = \pm 59°$.

Ces deux cas de dédoublement se rapportent, comme on le voit. à des corps ne possédant pas de carbone asymétrique. Nous nous trouvons donc en présence de deux exceptions à la règle générale. Comme nous l'avons dit, il n'existe pas, à notre connaissance, dans la série que nous étudions, un seul travail de dédoublement effectué sur un corps possédant le carbone asymétrique de manière à établir des différences d'ordre pharmacologique.

Un des buts de notre travail était de combler cette lacune. L'autre but était la continuation des travaux de l'un de nous et de ses élèves (6) commencés en vue de chercher des acides à poids moléculaire élevé donnant des sels bien cristallisés et pouvant être dédoublés en leurs isomères actifs sur la lumière polarisée. Ayant pn isoler un acide arsenical doué de pouvoir rotatoire, nous l'avons appliqué au dédoublement d'un alcaloïde racémique, l'éphédrine de synthèse, et cela avec plein succès.

I. — Acide phényl-méthyl-glycine-amidearsinique racémique et son dédoublement er antipodes optiques.

A. — *Préparation de l'acide phényl-méthyl-glycine-amide arsinique racémique.*

$$C^6H^4 \begin{cases} AsO^3H^2 \\ NH - CH \begin{cases} CH^3 & (1) \\ CONH^2 & (4) \end{cases} \end{cases}$$

Chlorure de propionyle. — L'acide propionique du commerce est soumis à une distillation fractionnée. On recueille la fraction 135-

(6) Fourneau et Sandulesco, *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1923, t. 33, p. 459; Fourneau et Sandulesco, *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1927, t. 41, p. 450; Fourneau et Balaceano, *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1925, t. 37, p. 1602.

143° (l'acide pur a comme point d'ébullition 141°). Le chlorure d'acide s'obtient facilement en faisant agir le trichlorure de phosphore sur l'acide propionique :

$$3CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO^2H + PCl^3 \rightarrow 3CH^3\text{-}CH^2\text{-}COCl + P(OH)^3$$

L'appareil est composé d'un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome. A l'extrémité du réfrigérant on adapte une tubulure pour le dégagement de l'acide chlorhydrique. Naturellement tout l'appareil doit être rigoureusement sec. On met dans le ballon 400 gr. d'acide propionique (P. M. 74) et 240 gr. de trichlorure de phosphore dans l'ampoule à brome. Il ne faut ajouter aucun excès de trichlorure, car son point d'ébullition (79°) est très voisin de celui du chlorure cherché (80°). Par contre la séparation du chlorure d'acide et de l'acide propionique en excès est aisée. On chauffe légèrement l'acide au bain-marie et on y laisse tomber, goutte à goutte, le trichlorure de phosphore. Quand toute la quantité de trichlorure est introduite, on chauffe pendant une heure pour compléter la réaction, puis on laisse refroidir. $P(OH)^3$ se sépare au fond du ballon sous forme d'un précipité visqueux. On décante le liquide surnageant et on le soumet à la distillation fractionnée.

Après séparation de la partie de tête (38 gr. chlorure d'acide impur) on obtient 337 gr. de chlorure de propionyle rigoureusement pur (point d'ébullition 80°C) et on récupère 80 gr. d'acide propionique qui n'est pas entré en réaction.

Les 337 gr. obtenus correspondent à un rendement de 67,5 0/0 de la théorie calculé sur la totalité de l'acide employé; mais en tenant compte de ce fait que dans la réaction ne sont entrés que 320 gr. d'acide propionique, ce rendement monte à 85,5 0/0.

Bromuration du chlorure de propionyle (7). — La bromuration se fait directement dans le même appareil qui a servi pour préparer le chlorure de propionyle.

On met dans le ballon 337 gr. de chlorure de propionyle et dans l'ampoule 600 gr. de brome séché (16 gr. ou environ 3 0/0 d'excès). La réaction se fait à 80°C. On ajoute alors le brome goutte à goutte. Quand cette opération est terminée on chauffe environ une heure pour compléter la réaction, puis on soumet le liquide obtenu à la distillation fractionnée. La distillation est d'abord conduite sous pression réduite. On sépare la partie de tête (50 gr.) et on distille ensuite à la pression atmosphérique. On recueille 619 gr. d'un liquide bouillant à 153-155° C. Nous avons constaté, que la réaction n'est pas conforme à la formule suivante :

$$CH^3CH^2COCl + Br^2 \rightarrow HBr + CH^3CHCrCOCl$$

mais à la formule :

$$CH^3CH^2COCl + Br^2 \rightarrow HCl + CH^3CHBrCOBr$$

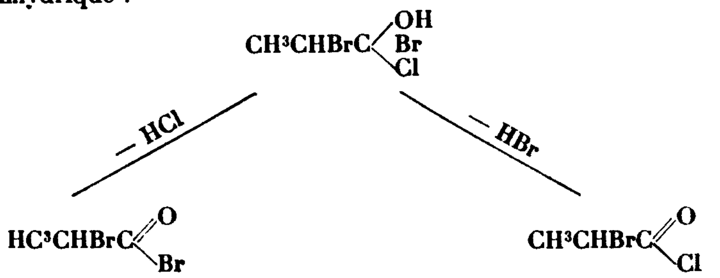
(7) Le chlorure et le bromure de bromopionyle ont été préparés par Collet, *Bull. Soc. Ch. Fr.* (3), 1896, t. 15, p. 715). Le chlorure bout à 131-133°, le bromure à 150-152°.

ce qui peut s'expliquer en admettant comme l'a fait Ossian Aschan (8) la formation intermédiaire d'une forme énolique du chlorure d'acide qui fixe sur sa double liaison une molécule de brome :

$$CH^3CH{=}C\begin{cases}OH\\Cl\end{cases} + Br^2 \rightarrow CH^3CHBrC\begin{cases}OH\\Br\\Cl\end{cases}$$

Ce complexe perdrait un hydracide et se transformerait par conséquent dans la forme cétonique.

Cette réaction peut être dirigée dans deux sens, c'est-à-dire que la molécule peut perdre, soit de l'acide chlorhydrique, soit de l'acide bromhydrique :



Comme l'affiuité de l'hydrogène est plus grande pour le chlore que pour le brome, il est logique que ce soit l'acide chlorhydrique, et non pas l'acide bromhydrique, qui se dégage et que, par conséquent, il y ait formation de bromure bromé et non de chlorure bromé.

Les résultats observés (point d'ébullition et poids) confirment l'exposé ci-dessus. Le chlorure de l'α-bromopropionyle bout à 133°, tandis que le bromure de l'α-bromopropionyle bout à 153° qui est le point d'ébullition que nous avons constaté pour notre produit.

En partant de 337 gr. de chlorure d'acide, nous avons obtenu 619 gr. de produit pur, ce qui correspondrait à 100 0/0 du rendement théorique en chlorure bromé, rendement bien plus élevé encore si on tient compte qu'on n'y fait pas entrer 50 gr. de partie de tête et une trentaine de grammes de partie de queue.

Au début de la bromuration on peut aisément observer un phénomène qui semblerait prouver la présence d'une double liaison. En effet, en faisant tomber la première portion de brome dans le chlorure d'acide, on constate la décoloration du brome sans aucun dégagement gazeux. On ne peut expliquer cette décoloration que par une fixation du brome et non par une substitution.

On pourrait objecter à cette manière de voir que l'acide bromhydrique qui se sépare (dans le cas d'une substitution) peut être solubie jusqu'à un certain degré dans le chlorure d'acide, et c'est pour cela que l'on observerait la décoloration sans aucun dégagement gazeux. Cependant nous avons interrompu la bromuration

(8) Uber den Mechanismus der Hell-Volhardtchen Reaktion *D. ch. G.* 1913, t. 46. p. 2162.

pendant une nuit pour la continuer le lendemain matin. Après ce repos de 18 heures on trouve le liquide complètement incolore. On y introduit alors le brome par petites quantités et on constate de nouveau le phénomène mentionné plus haut alors que le liquide était certainement complètement saturé d'acide bromhydrique.

D'ailleurs dans la littérature on trouve deux mémoires qui traitent de cette question, celui d'Ossian Aschan (9) et celui de Gai (10). Ces deux auteurs signalent le dégagement d'acide chlorhydrique dans les bromurations de chlorures d'acides et la formation d'un mélange de chlorure et de bromure bromé ; ils l'expliquent, comme on l'a vu plus haut, par la présence d'une forme énolique intermédiaire. Tous les deux opèrent en tubes scellés, à une température de 100-135°.

Gai a fait son expérience sur le chlorure d'acétyle et il obtient un mélange de 61,8 0/0 de chlorure de 38,2 0/0 de bromure bromé, en opérant en tube scellé, Michael cependant, en chauffant du brome avec le chlorure d'un acide bromé, observe le déplacement du chlorure par le brome, sinon en totalité, du moins en partie. Ce n'est guère conciliable avec l'hypothèse d'une forme énolique.

En définitive, alors que d'habitude en faisant agir le brome am ies chlorures d'acides, on obtient un mélange de chlorure bromé et de bromnre bromé, nous n'avons observé dans ce cas particulier que la formation du bromure bromé.

Nous avons voulu voir si dans le cas des acides homologues de l'acide propionique on observait le même phénomène et nous avons préparé les bromures de bromodiéthylacétyle, de bromoisovaléryle, de bromoœnanthyle, de bromolauryle, et de bromophénylpropionyle. Dans tous les cas que nous avons étudiés, le brome a remplacé à peu près intégralement le chlore des chlorures, sauf dans le cas du chlorure d'isovaléryle et exceptionnellement dans une préparation de chlorure de phénylbromacétyle.

a) *Bromure de diéthylacétyle.* — On prépare d'abord le bromure de diacétyle en partant de l'acide diéthylacétique qu'on chauffe avec le brome et le phosphore :

Acide diéthylacétique	25gr
Brome............................	34,5
Phosphore rouge....................	4

Mettre le phosphore dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et d'un tube à brome. Recouvrir le phosphore avec l'acide et y faire couler goutte à goutte le brome, en agitant, sans refroidir. La température s'élève légèrement et l'acide bromhydrique se dégage.

Laisser reposer 2 heures puis chasser HBr au bain-marie. Distiller le bromure qui bout à 153-158°. Rendement 35 gr.

b) *Bromure de bromodiéthylacétyle :*

Bromure de diéthylacétyle	25gr
Brome............................	60

(9) *Loc. cit.*
(10) *Ann. Lieb.*, t. 132, p. 179.

Ajouter le brome peu à peu au bain-marie. Le bromure de bromodiéthylacétyle bout à 98-100° sous 25 mm. Rendement 85 gr.

On obtient le même produit avec le chlorure. — Le dosage de brome donne les chiffres théoriques.

Le brevet allemand D.R.P. 158220 décrit également la préparation du chlorure de diéthylbromoacétyle (11). En réalité on n'obtient pas le chlorure mais le bromure bromé.

Par contre, avec le chlorure de bromoisovaléryle on obtient le chlorure bromé bouillant à 75° sous 18 mm. Nous pensons toutefois que l'on doit également obtenir souvent le bromure bromé. Comme dans le cas de l'acide phéoylacétique cela doit dépendre de certains facteurs encore inconnus.

Le *bromure de bromoisovaléryle*, obtenu en traitant l'acide isovalérianique par le brome et le phosphore, bout à 90° sous 10 mm.

Nous avons préparé également le *bromure de bromo-œnanthyle* bouillant à 135° sous 45 mm., le *bromure de bromolauryle* bouillant à 188° sous 45 mm. (Br. trouvé 46.74 — calculé 46.75); le *bromure de bromophénylpropionyle* bouillant à 160° sous 22 mm. Ces trois dernières substances ne sont pas signalées dans les ouvrages classiques.

Préparation du chlorure de phénylacétyle. — Anschütz (12) prépare ce chlorure en introduisant d'un seul coup dans une solution refroidie de 25 gr. d'acide phénylacétique dans 50 gr. de chloroforme une molécule de pentachlorure de phosphore; il chauffe ensuite jusqu'à cessation de dégagement acide. Le chlorure distille à 102°,5 sous 17 mm.

Nous avons préparé ce chlorure par le chlorure de thionyle ou par le trichlorure de phosphore avec d'excellents rendements.

a) A cet effet nous avons mis en réaction 256 gr. d'acide phénylacétique et 256 gr. (environ 15 0/0 d'excès) de chlorure de thionyle. Au commencement il faut chauffer avec précaution, car la réaction tend à devenir violente. On chasse l'excès de chlorure de thionyle dans le vide et on distille le chlorure d'acide formé qui passe exactement au point signalé par Anschütz, c'est-à-dire 102°,5 sous 17 mm.

On recueille 248 gr. de chlorure, soit 86 0/0 de la théorie.

b) Préparation par le trichlorure de phosphore. On chauffe pendant 3 h. au bain-marie 260 gr. d'acide phénylacétique et 300 gr. de trichlorure de phosphore. On décante et on distille dans le vide. Les rendements atteignent 97 0/0.

Le chlorure distille à 106° sous 22 mm.

Bromuration du chlorure de phénylacétyle. — Pour 248 gr. de chlorure de phénylacétyle on met en réaction 270 gr. de brome (excès environ 5 0/0). La bromuration a été faite par la méthode habituelle en chauffant au bain d'huile à 120-125°. Le produit de la bromuration est distillé dans le vide et après la séparation de l'excès de brome et d'une très faible partie de tête le point d'ébulli-

(11) Cette préparation est reproduite dans l'ouvrage de M. Fourneau : Fourneau-Tennenbaum, *Heilmittel der organischen Chemie unc ihre Herstellung*, Vieweg et Sohn, Braunschweig, 1927.

(12) Anschütz et Berns, *D. Ch. G.*, 1887, t. 20, p. 1389.

tion devient constant et le produit distille à 150° sous un vide de 26 mm. Dans la littérature on donne comme point d'ébullition du chlorure bromé : 117° sous 18 mm. et pour le bromure bromé : 145° sous 25 mm.

Nous avons recueilli 381 gr. de produit, ce qui correspond à 84 0/0 de la théorie calculé en bromure bromé. Nous avons donc obtenu encore une fois uniquement du bromure bromé.

Dans un autre cas cependant, sans qu'il ait été possible de définir en quoi la préparation différait des précédentes (peut-être la température de bromuration était-elle un peu basse), on a obtenu exclusivement le chlorure bromé bouillant à 123° sous 18 mm.

Bromopropionylamide. — Le bromopropionylamide s'obtient à une température basse en faisant agir l'ammoniaque en solution aqueuse sur le bromure ou le chlore de l'α-bromopropionyle (13)

$$CH^3CHBrCOCl + NH^3 \rightarrow HCl + CH^3CHBrCONH^2$$
$$CH^3CHBrCOBr + NH^3 \rightarrow Har + CH^3CHBrCONH^2$$

Dans un grand excès d'ammoniaque aqueuse concentrée (3 mol. environ) placée dans un mélange réfrigérant refroidi à —6°, on laisse tomber goutte à goutte en agitant 132 gr. de bromure de bromopropionyle. La température ne doit pas s'élever plus haut que ± 0°C. Les premières parties de l'amide formée se dissolvent dans la solution ammoniacale jusqu'à saturation, après quoi, l'amide commence à se séparer en beaux flocons blancs et brillants; elle se dépose mélangée au bromure d'ammonium formé pendant la réaction. Après avoir introduit tout le bromure dans l'ammoniaque, on essore à la trompe et on lave le produit avec un peu d'eau glacée afin de dissoudre le bromure d'ammonium. Il faut tenir compte de ce fait que l'amide est également soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau chaude.

Le produit ainsi obtenu cristallise en rhomboèdres. F. 120-121°C. Les auteurs (14) donnent pour le corps pur F. 123°C. Nous n'avons pas essayé de le purifier davantage, ce qui était inutile et entraînait des pertes. Rendement 76 gr. (théorie 93 gr.) ou 81,7 0/0 de la théorie.

Condensation de la bromopropionylamide avec l'acide anilarsinique. — On met dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant 70 gr. de bromopropionylamide et on verse dessus une solution de 70 gr. d'acide anilarsinique dans 376 cc. d'une solution *n* de NaOH. Cette solution sodique se fait au bain-marie et la quantité de soude correspond à la formation du sel monosodique d'acide anilarsinique, avec en plus un excès de 20 0/0. Par contre, la quantité d'amide brute doit être en excès de 45 0/0 sur la théorie, celle-ci calculée d'après l'équation :

$$CH^3CHBr\text{-}CONH^2 + C^6H^4\begin{matrix} \diagup AsO^3HNa \\ \diagdown NH^2 \end{matrix} \rightarrow$$
$$152 \qquad\qquad 217 \qquad \rightarrow$$

(13) BISCHOFF et MINTZ, *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 2312.
(14) *Loc. cit.*

$$NaBr + C^6H^4\begin{cases} AsO^3H^2 \\ NHCH\begin{cases} CH^3 \\ CONH^2 \end{cases} \end{cases}$$

$$81 \quad + \quad 288$$

Cet excès est nécessaire si on ne veut pas que de l'acide anilarsinique reste inaltéré, car il est très difficile de le séparer de l'amide.

Le chauffage s'effectue au bain d'air et on le prolonge encore pendant 45 minutes après le début de l'ébullition. On laisse ensuite refroidir. Au cours du refroidissement on constate une abondante cristallisation. Les cristaux sont légèrement jaunâtres, homogènes sous le microscope et présentent la forme d'aiguilles hexagonales.

Jacobs et Heidelberger (15) ajoutent avant l'essorage pour 22 gr. d'acide anilarsinique, 40 cc. d'acide chlorhydrique à 10 0/0. Nous n'avons pas fait cette addition en raison de la solubilité des arsenicaux dans l'acide chlorhydrique qui diminue le rendement.

Après refroidissement, on abandonne le mélange à lui-même pendant une nuit, après quoi on l'essore et on constate par la diazotation et la résorcine s'il y a ou non de l'acide anilarsinique libre.

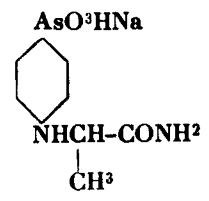
Sur les six condensations que nous avons faites au cours de ce travail, nous avons pu constater, dans deux cas seulement, la présence d'une très faible quantité d'acide anilarsinique non combiné.

Après l'essorage, on dissout le produit brut sans le sécher préalablement dans la quantité nécessaire d'eau bouillante (environ 2 litres), on décolore avec du noir végétal, on filtre et on laisse cristalliser doucement. Au bout de 12 heures la cristallisation est complète et on recueille 68 gr. de beaux cristaux blancs (74 0/0 de la théorie). Nous avons pu récupérer encore dans les eaux-mères de la condensation et de la cristallisation 10 gr. environ du produit.

Notre méthode qui donne un rendement de 74 0/0 présente un léger avantage sur celle de Jacobs et Heidelberger qui ont obtenu 65 0/0.

Analyses. — Subst., 0gr,2 ; 0gr,2 ; 0gr,2. Nombre de cc. d'hyposulfite $n/10$ nécessaires, 13cc,8 ; 13cc,9 ; 13cc,85. As 0/0, 25,86 ; 26,04 ; 25,95. — Théorie, 26,04 0/0. — Poids moléculaire de la substance, 290 ; 287,9 ; 288,9. — Théorie, 288.

Sel de soude de l'acide phényl-méthyl-glycine-amide-arsinique racémique :



(15) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1919, p. 1597.

Nous avons dissous 5 gr. de l'acide méthyl-tryparsamide précédemment obtenu dans 17,3 cc. de soude exactement décinormale et nous avons précipité le sel de soude par un grand excès d'alcool absolu (jusqu'à léger trouble). Le produit cristallisé obtenu après 5 jours dans la glacière, a été essoré, séché. Le rendement : 2gr,8 (soit 52 0/0 de la théorie) demanderait à être encore amélioré mais le produit obtenu est pur.

Analyses. — Subst., 0gr,2095 et 0gr,2075, moyenne, 0gr,2085. Nombre de cc. d'hyposulfite $n/10$ nécessaires, 12,9 et 12,8; moyenne, 12,85. As 0/0, 23,05 et 23,12; moyenne, 23,08. Poids moléculaire de la substance, 325,1 et 324,4; moyenne, 324,8.

D'autre part, nous avons placé 0gr,5037 de substance à l'étuve à 110° et nous avons chauffé jusqu'à poids constant, nous avons constaté que la perte de poids était de 0gr,0802 soit 19gr,6 pour 328 (une molécule d'eau). Par conséquent le sel obtenu est le sel de soude qui cristallise avec une molécule d'eau, qui théoriquement renferme 22,86 0/0 d'arsenic et dont le poids moléculaire est 328.

B. — *Préparation de l'acide bromopropionyl-amide-phényl-arsinique racémique.*



Nous avons également préparé l'amide bromée correspondant à l'atoxyl, amide possédant un carbone asymétrique, en copulant directement le bromure de l'α-bromo-propionyle avec l'acide para-anilarsinique. Nous voulions voir si l'acide bromo-propionylamide-phénylarsinique est, lui aussi, facilement cristallisable et se prête à un dédoublement.

Un corps semblable, l'acide iodo-propionylamide-phényl-arsinique (16) est déjà connu.

La condensation se fait suivant l'équation :

$$C^6H^4\begin{cases}NH^2\\AsO^3H^2\end{cases} + CH^3CHBrCOBr \rightarrow$$

$$217 \quad : \quad 216 \quad \rightarrow$$

$$HBr \qquad C^6H^4\begin{cases}NHCOCH\begin{cases}Br\\CH^3\end{cases}\\AsO^3H^2\end{cases}$$

$$81 \quad : \quad 352$$

On prend 60 gr. d'acide anilarsinique qu'on dissout dans un excès de carbonate de soude à 10 0/0. Après dissolution, on filtre et on introduit le filtrat dans un flacon de dimension convenable. D'autre part on dissout dans un autre flacon 90 gr. de bromure

(16) D.R.P. 268.983 de 9 novembre 1912. Chem. Fabrik auf Aktien in Berlin.

d'α-bromopropionyle dans l'éther anhydre (environ 10 fois son volume). La solution éthérée est ajoutée, par petites portions, à la solution d'atoxyl, en agitant énergiqnement. Le flacon doit être ouvert assez souvent, pour diminuer la pression et permettre que le CO^2 se dégage. Quand il n'y a plus de dégagement et que la réaction est calmée, on ajoute une uouvelle portion, et ainsi de suite.

Après l'introduction de toute la solution éthérée, on filtre le tout afin de séparer une petite quantité d'émulsion formée. On met la solution dans une ampoule et on sépare l'éther. Le produit (un sel de soude) se trouve dissous dans l'eau, d'où on l'isole par précipitation par l'acide chlorhydrique; il est essoré, lavé avec un peu d'eau, et redissous à chaud dans l'eau à laquelle on ajoute environ un tiers de son volume d'alcool. En évaporant l'alcool le produit se sépare. Il est presque insoluble dans l'eau froide, difficilement dans l'eau chaude, très soluble dans l'acide acétique.

Les rendements s'élèvent à 68 gr. (70 0/0 de la théorie).

Analyses. — Subst., 0^{gr},214 et 0^{gr},2; moyenne, 0^{gr},207. — Nombre de cc. d'hyposulfite *n*/10 nécessaires, 12,1 et 11,4; moyenne, 11,75. As 0/0, 21,17 et 21,36; moyenne, 21,26 — Théorie, 21,3 0/0. Poids moléculaire, 354 et 351; moyenne, 352,5. — Théorie 352.

C. — *Dédoublement de l'acide phényl-méthyl-glycine-amide arsinique.*

Entre les deux acides arsiniques dont nous avons décrit la préparation dans les deux précédents chapitres, nous avons choisi la méthyl-tryparsamide qui est bien cristallisée et facilement pnrifiable. L'alcaloïde qui nous a donné le meilleur résultat pour son dédoublement est la quinine.

Les grandes différences de solubilité qui existent entre les sels que les isomères optiques de l'acide phényl-méthyl-glycine-amide-arsinique donnent avec cet alcaloïde, nous ont permis de séparer les antipodes optiques à l'état pur, le gauche après cinq recristallisations. et le droit qui est contenu dans les eaux-mères; ce dernier, tout à fait exempt de racémique et de l'isomère gauche (si on opère de la façon que nous décrirons dans la partie expérimentale) est obtenu pur par deux recristallisations dans l'eau.

Les autres alcaloïdes que nous avons essayés sont loin de nous donner les mêmes résultats. Nous avons obtenu avec la cinchonine un sel bien cristallisé (après deux cristallisations) de formule:

$$C^6H^4\begin{cases} AsO^3H^2 \\ NH\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CONH^2, \end{cases} \qquad C^{19}H^{22}ON^2$$

et de poids moléculaire 582, mais à cause de l'égale solubilité des sels d'acide droit et gauche on n'a pas pu les séparer.

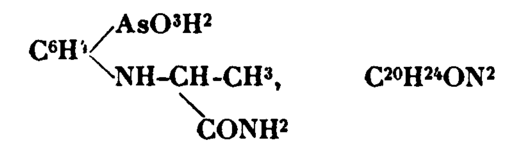
Avec la strychnine nous n'avons pas obtenu de cristallisation et

la quinidine a donné un produit huileux que nous ne sommes pas arrivé à faire cristalliser.

Préparation de la quinine-base. — On dissout le chlorhydrate de quinine cristallisé du commerce dans un excès d'eau et on porte la solution à l'ébullition en présence de noir végétal. On filtre. On porte de nouveau le liquide à l'ébullition et on libère la base par un excès d'ammoniaque. La base se sépare d'abord à l'état huileux. On continue l'ébullition et avec un agitateur en verre, on frotte l'huile sur les parois du récipient afin d'amorcer la solidification. Bientôt toute l'huile est solidifiée, on filtre à chaud. Dans ces conditions on recueille sur le filtre un produit très dur qui n'est pas hydraté.

Des eaux-mères, cristallise par refroidissement, en beaux flocons blancs, une faible proportion (environ 7 0/0) de quinine base hydratée. La base anhydre est séchée dans le vide sulfurique et mise en poudre dans un mortier.

Préparation des sels de quinine. — En dissolvant dans la quantité nécessaire d'eau la méthyl-tryparsamide racémique et en ajoutant à la solution la quantité moléculaire de quinine base, cette dernière se dissout et donne les sels de formule :



de poids moléculaire 612. Le sel de l'acide gauche est plus soluble que celui de l'acide droit ce qui permet de faire la séparation des sels desquels on libère ensuite les deux acides actifs.

Dédoublement de l'acide phényl-méthyl-glycine-arsinique. — Après différents essais nous avons mis au point les conditions de dédoublement suivantes qui ont donné les meilleurs résultats.

46 gr. de méthyl-tryparsamide sont dissous à l'ébullition dans 2.550 cc. d'eau. Après dissolution on ajoute 49 gr. de quinine-base anhydre pulvérisée et on continue l'ébullition. La solution est filtrée à chaud et placée sur un bain-marie chauffé par une veilleuse de façon à obtenir une cristallisation lente.

Au bout de cinq heures des beaux cristaux étoilés remplissent le fond du récipient. On enlève ce dernier du bain-marie et on l'abandonne à la glacière pendant une nuit. Le lendemain les cristaux sont essorés, lavés avec un peu d'eau et séchés dans le vide sulfurique. Rendement : 45 gr. au lieu de 47,4 (les 50 0/0) soit 94,9 0/0 de la théorie.

On isole de ce sel brut l'acide actif par trituration avec du carbonate de soude dilué à la température du bain-marie. Dans ces conditions, la quinine base libérée reste insoluble et le sel de soude de l'acide arsenical se dissout. On laisse refroidir et on filtre pour séparer la quinine. De la solution on libère l'acide en ajoutant de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à réaction acide au rouge Congo (la faible quantité de quinine restée en solution est de cette façon transformée en chlorhydrate qui est très soluble).

Nous avons recueilli 19 gr. d'acide arsinique et 26 gr. de quinine base impare, au lieu de respectivement 21gr,75 et 23gr,25.

La quinine qui se sépare contient ainsi un peu d'acide arsenical. On la pulvérise finement, on la triture dans un mortier avec du carbonate de soude. On isole encore 2 gr. d'acide arsinique ce qui porte le rendement de celui-là à 96 0/0 de la théorie.

Les deux portions d'acide sont réunies, dissoutes dans la quantité nécessaire d'eau à l'ébullition, traitées par le noir végétal, filtrées et abandonnées à la cristallisation pendant une nuit au bain-marie.

On a obtenu 16gr,8 de très belles aiguilles blanches hexagonales.

Lecture polarimétrique :

1 gr. de substance dans 20 cc. de carbonate de soude 2N; tube de 2 dm.

$$\alpha = -1^\circ 15' \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -12^\circ 30'$$

Du liquide qui a servi pour la lecture polarimétrique, on libère, par l'acide chlorhydrique, l'acide arsinique gauche, et après y avoir ajouté le reste des cristaux de la première cristallisation on le dissout dans la quantité nécessaire d'eau bouillante et on l'abandonne à la cristallisation.

Lecture polarimétrique de la seconde cristallisation :

1 gr. d'acide gauche dans 20 cc. de carbonate, tube de 2 dm.

$$\alpha = -1^\circ 20' \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -13^\circ 20'$$

Après la seconde cristallisation on a recueilli : 13gr,9 de cristaux.

Après la troisième cristallisation, on n'a recueilli que 11gr,1 de cristaux et la lecture polarimétrique faite dans les mêmes conditions a donné :

$$\alpha = -1^\circ 30' \quad \text{doù} \quad (\alpha)_D^{20} = -15^\circ$$

La quatrième cristallisation nous a donné 8gr,9 de cristaux. La lecture polarimétrique pour 1gr,9 de l'acide dans 22 cc. de carbonate et tube de 3 dm, est la suivante :

$$\alpha = -4^\circ \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -15^\circ 26'$$

Cinquième cristallisation : 7gr,2 d'acide. Lecture polarimétrique pour 2gr,2 de substance dans 22 cc. de carbonate, tube de 3 dm. :

$$\alpha = -4^\circ 45' \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -15^\circ 50'$$

Sixième cristallisation : même $(\alpha)_D^{20}$ que pour la précédente. On peut donc admettre que le produit est pur.

En condensant les eaux-mères de toutes ces cristallisations, on recueille 11gr,5 d'acide gauche brut desquels on obtient par sept cristallisations encore 2gr,3 gauche pur, soit un rendement de 45 0/0 de la théorie.

Nous avons essayé d'éviter le grand nombre de cristallisations

qui diminuent les rendements à cause des pertes (environ 20 0/0 chaque fois) pendant les recristallisations en engageant de nouveau l'acide gauche impur dans sa combinaison avec la quinine pure. Nous avons employé un acide gauche qui avait comme pouvoir rotatoire $(\alpha)_D^{20} = -13°,30$. Après recristallisation du sel, mise en liberté de l'acide, etc., une lecture polarimétrique a été faite avec l'acide à une concentration de 10 0/0 et dans le tube de 2 dm., on trouve :

$$\alpha = -2°45' \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -13°45'$$

Comme les pertes pendant ce second dédoublement ont été de 32 0/0 et que l'augmentation de pouvoir rotatoire correspondant à une recristallisation de l'acide au cours de laquelle la perte est de seulement 20 0/0, nous avons abandonné ce procédé de purification qui cependant, dans bien des cas, donne d'excellents résultats.

Pour obtenir l'acide droit nous avons repris les eaux-mères (2.550 cc.) de cristallisation du sel de quinine de l'acide gauche. Nous les avons concentrées jusqu'à volume de 900 cc. et après concentration, abandonnées à la cristallisation.

Après une nuit de repos on recueille 13 gr. de sel de quinine (soit 13,7 0/0 de la totalité des sels). Ces 13 gr. sont triturés avec du carbonate et après séparation de 7gr,4 de quinine base et traitement par l'acide chlorhydrique on recueille 5gr,5 d'un acide arsinique.

Lecture polarimétrique :

Substance 2 gr. dans 22 cc. de carbonate ; longueur du tube 3 dm. :

$$\alpha = +1°20' \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = +4°53'$$

De ce faible pouvoir rotatoire on peut conclure que la sel qui a cristallisé tout d'abord après concentration est constitué par le restant de sel de quinine avec l'acide gauche (environ 5 gr.) qui s'est combiné avec la quantité égale de sel de quinine avec l'acide droit pour donner le sel du racémique, lequel, en cristallisant, a entraîné une faible proportion de sel de quinine avec l'acide droit. Nous n'avons pas essayé de purifier ce mélange.

Des eaux-mères provenant de la cristallisation de ces 13 gr. on libère l'acide droit par trituration avec le carbonate sans essayer d'isoler au préalable le sel de quinine de l'acide droit. La quinine base est recueillie sur le filtre (20gr,5). La solution est concentrée dans le vide jusqu'au volume d'environ 200 cc. desquels on isole par précipitation par l'acide chlorhydrique dilué 15 gr. d'acide droit brut, soit 65,2 0/0 de la théorie. Cet acide est dissous dans la quantité nécessaire d'eau bouillante, puis traité par le noir végétal, enfin abandonné à la cristallisation. On recueille 12 gr. de beaux cristaux blancs soyeux.

Lecture polarimétrique :

Acide 1gr,5 dans 20 cc. de carbonate de soude 2N, tube de 1 dm. :

$$\alpha = +2°12' \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = +14°40'$$

Après la seconde cristallisation, nous avons recueilli 9gr,7 de

cristaux et la lecture polarimétrique pour 2gr,2 de l'acide dans 22cc,3 de carbonate, tube de 9 dm. donne :

$$\alpha = +4°50' \text{ d'où } (\alpha)_D^{20} = +16°6'$$

Une nouvelle cristallisation nous a donné exactement le même pouvoir rotatoire, légèrement supérieur à celui de l'acide gauche ; ce dernier serait donc un peu moins pur.

Le rendement en acide droit est 42 0/0 de la théorie.

La méthode par cristallisation de sel de quinine de l'acide droit est loin de donner de pareils résultats.

Nous avons pris les eaux-mères (après séparation de sel de quinine avec l'acide gauche) d'un dédoublement ayant porté sur 25 gr. de racémique (28,180 gr. de quinine base et 1.500 cc. d'eau). Les 1.500 cc. de liquide ont été concentrés à 550 cc. et abandonnés à la cristallisation.

Le sel cristallisé n'avait pas de pouvoir rotatoire et par conséquent était constitué uniquement par du racémique.

Les eaux-mères ont été concentrées jusqu'au volume de 200 cc. et abandonnées à la cristallisation. On recueille 18 gr. de sel de quinine de l'acide droit (68 0/0 de la théorie) qui ont été recristallisés dans l'eau, ce qui a occasionné une perte de 4 gr. et porté le rendement à 53 0/0 de la théorie.

Le sel a été trituré avec le carbonate, l'acide isolé par l'acide chlorhydrique, traité par le noir végétal et recristallisé. Rendement 5gr,5 soit seulement 44 0/0 de la théorie.

Lecture polarimétrique :

Substance 0gr,7026 dissoute dans 10 cc. de carbonate. Tube de 1dm,5 de longueur.

$$\alpha = +1°19' \text{ d'où } (\alpha)_D^{20} = +12°29'$$

Pour avoir le produit pur, il faudrait faire au moins cinq cristallisations, ce qui ferait baisser le rendement à moins de 20 0/0 de la théorie, contre les 42 0/0 obtenus par l'emploi de la première méthode.

Il résulte de ce qui a été exposé que nous sommes arrivé à dédoubler l'acide phényl-méthyl-glycine-amide arsinique racémique en ses isomères droit et gauche qui ont comme pouvoir rotatoire :

$$(\alpha)_D^{20} = \pm 16°$$

II. — Essai de dédoublement des produits de condensation de l'atoxyl avec les amides aromatiques.

Encouragé par les résultats obtenus, nous avons essayé de condenser l'atoxyl avec la nitro-phényl-α-bromo-acétamide espérant obtenir des substances encore plus difficilement solubles et douées d'un pouvoir de cristallisation plus élevé.

Pour préparer la phényl-nitro-tryparsamide on fait agir la nitrophénylbromoacétamide sur l'atoxyle.

Plusieurs de ces préparations conduisant à la nitrophénylbromoacétamide ont été déjà décrites dans les ouvrages classiques où elles sont plus ou moins détaillées. Nous les avons précisées espérant rendre ainsi service à ceux qui auraient à les reproduire.

A. — *Synthèse de la nitro-phényl-α-bromo-acétamide et essai de sa condensation avec l'atoxyl.*

Préparation du paranitrocyanure de benzyle. — Le cyanure de benzyle du commerce est soumis à une distillation fractionnée. On sépare la partie de tête et tout ce qui distille avant 225°C. A ce moment on fait le vide et on continue la distillation. Tout passe entre 112 et 116° ce qui correspond au produit pur (Eb. = 232°C).

On prépare d'autre part un mélange sulfo-nitrique avec une partie en poids d'acide nitrique à 40° et deux parties en poids d'acide sulfurique ordinaire.

Nous sommes parti de 112 gr. de cyanure de benzyle et pour cette quantité nous avons préparé le mélange sulfonitrique avec 337 gr. d'acide nitrique à 40° et 674 gr. d'acide sulfurique ordinaire. On place le cyanure de benzyle dans une ampoule à brome et le mélange sulfo-nitrique dans un récipient plongé dans un mélange réfrigérant. La réaction se fait à —5° C en ajoutant le cyanure goutte à goutte et en prenant soin que la température ne monte pas au-dessus de 0°C. Quand tout le cyanure est ajouté on laisse reposer une demi-heure et on jette le contenu du récipient dans environ 2^{kgr},500 de glace pilée. On abandonne pendant une nuit.

Le produit solide obtenu est essoré et bien lavé plusieurs fois à l'eau. après quoi on le laisse sécher pendant 24 heures dans une étuve à 40°C. Rendement 125 gr.

On fait recristalliser le produit brut dans le benzène. Il a été nécessaire d'employer 500 gr. de benzène à l'ébullition pour tout dissoudre. On filtre sur un entonnoir chauffé et on laisse cristalliser lentement sur un bain-marie au-dessous duquel on maintient une flamme en veilleuse. Nous avons recueilli 71 gr. de magnifiques cristaux ce qui correspoud à 45 0/0 de la théorie pour le premier jet.

Le point de fusion est exactement 112° ; c'est celui du produit par.

En concentrant le benzène de cristallisation, on obtient encore 12 gr. de cristaux souillés par le dérivé ortho-nitré.

Saponification du p-nitro-cyanure de benzyle. — Cette saponification se fait à l'aide de l'acide sulfurique dilué (3 volumes d'acide sulfurique et 2 volumes d'eau).

On introduit 50 gr. de *p*-nitro-cyanure de benzyle et 150 cc. d'acide sulfurique dilué dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On chauffe environ 10 minutes au bain d'air aussitôt que le liquide bout, on enlève la flamme jusqu'à ce que l'ébullition se soit calmée.

Le liquide chaud est versé en agitant énergiquement dans environ 1 litre 1/2 d'eau. Une poudre gris sale se sépare qui est lavée deux ou trois fois à l'eau par décantation, après quoi, elle est essorée. Le précipité est repris à froid par du carbonate de soude dilué dans

lequel presque tout se dissout. Par filtration on sépare quelques résines, puis du liquide filtré, on précipite par l'acide acétique, l'acide nitro-phényl-acétique. On obtient des cristaux qu'on essore et qu'on lave avec un peu d'eau pour se débarrasser de l'excès d'acide acétique.

Le point de fusion est exactement 149°,5.

Le rendement est 35gr,5 soit 65 0/0 de la théorie.

Préparation du chlorure de p-nitro-phényl-acétyle. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'une tubulure pour évacuer l'acide chlorhydrique et SO^2 qui se forment, le tout rigoureusement sec, on met 35gr,5 d'acide nitro-phényl-acétique et 50 gr. de chlorure de thionyle (le double de la théorie). On chauffe au bain d'air jusqu'à ce que tout l'acide soit dissous dans le chlorure de thionyle et on abandonne deux ou trois heures. On chasse l'excès de chlorure de thionyle en chauffant au bain-marie sous pression réduite après quoi on transvase le chlorure d'acide encore chaud dans les ampoules qu'on scelle à la lampe.

Le chlorure se solidifie par refroidissement.

Le chlorure de nitro-phényl-acétyle n'est pas distillable sans décomposition.

Préparation du chlorure ou du bromure de nitro-phényl-α-bromo-acétyle. — Le ballon de l'opération précédente contenant le chlorure de nitro-phényl-acétyle débarrassé de l'excès de chlorure de thionyle, est de nouveau muni de son réfrigérant ascendant et de la tubulure. Par le bouchon passe la tige d'une ampoule à brome dans laquelle on met 37 gr. de brome sec.

Le ballon est chauffé au bain-marie et on y fait tomber le brome goutte à goutte. Quand tout le brome est introduit on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'hydracide.

L'excès de brome est chassé dans le vide. Le produit obtenu n'est pas distillable.

Préparation de la nitro-phényl-α-bromo acétamide. — Le produit obtenu par la bromuration est versé dans un flacon contenant 300 cc. d'eau et 100 cc. de solution concentrée d'ammoniaque:

On doit agiter vigoureusement en refroidissant sous l'eau courante. Il se forme un abondant précipité qui est essoré et lavé à l'eau jusqu'à ce qu'il ne sente plus l'ammoniaque ; puis on le met à sécher dans une étuve à 40-45° C.

On recueille 27 gr. de produit brut, de point de fusion 138° C (le produit pur doit avoir un point de fusion de F. 148° C), soit un rendement de 54 0/0 en partant de 35gr,5 d'acide nitro-phényl-acétique.

Le produit brut est purifié par une ébullition de quelques minutes avec du benzène. L'amide est fort peu soluble dans le benzène même bouillant (environ 12 gr. par litre) ; cette purification peut donc se faire sans trop de perte. Après le traitement au benzène on recueille 24 gr. de produit possédant le point de fusion de l'amide pure (147-148°).

Essai de condensation de la p-nitro-phényl-α-bromo-acétamide avec l'acide anilarsinique. — Pour effectuer cette condensation on dissout 14gr,6 d'acide anilarsinique dans 67cc,3 de soude normale et 62cc,7 d'eau en chauffant au bain-marie jusqu'à dissolution com-

plète. La solution est filtrée et au filtrat on ajoute 17 gr. de nitrophényl-α-bromoacétamide et 40 cc. d'alcool absolu pour faciliter la dissolution de l'amide. On chauffe au bain-marie. La réaction a tendance à devenir assez vive et il faut prendre soin d'enlever la flamme dès que l'ébullition commence et de la remettre seulement quand elle cesse. Au bout d'environ dix minutes tout est dissous et le liquide dans le ballon est complètement clair ; mais un instant après, le liquide se trouble et un précipité commence à se former. On continue l'ébullition pendant encore environ une heure. On laisse refroidir. Après refroidissement on ajoute dans le ballon 10 cc. d'acide chlorhydrique concentré pour retenir en solution l'atoxyl qui n'aurait pas réagi. On essore le précipité et on le lave avec l'eau. On obtient 11 gr. de produit brut sous la forme de paillettes de couleur rouge.

Le produit brut est recristallisé dans l'acide acétique à 65 0/0 à l'ébullition. (La solubilité du produit dans l'acide acétique bouillant est très faible, de l'ordre de 5 gr. par litre). Après recristallisation on a recueilli 10 gr. de cristaux brillants rouge brique.

Le corps ainsi obtenu n'est soluble ni dans le carbonate de soude, ni dans l'eau, ni dans l'alcool ; il ne donne des sels solubles ni avec la diméthylamine, ni avec l'ammoniaque. Il ne contient pas d'arsenic alors que le produit normal de la condensation devrait contenir 18,9 0/0 As. La condensation ne s'est donc pas faite dans le sens voulu.

Du reste dans les eaux-mères de la préparation on recueille la presque totalité de l'acide anil-arsinique mis en réaction.

Si on fait bouillir le corps avec de la soude on recueille de l'ammoniaque en quantité correspondant à 7,5 0/0 de l'azote amidique au lieu de 7,7 0/0 de la théorie calculée pour la dinitro-diphényl-succinamide :

$$\begin{array}{c} NO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH\text{-}CONH^2 \\ | \\ NO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH\text{-}CONH^2 \end{array}$$

L'azote total trouvé donne : Calculé, N 0/0, 15,64 ; trouvé, N 0/0 15,75.

On sait d'ailleurs que l'acide phénylbromoacétique traité par KCN fournit l'acide diphénylsuccinique au lieu de l'acide phénylcyanacétique (17).

L'amide nitrée fond à 212° ; elle n'est pas encore décrite. Quant à l'acide que l'on obtient par saponification, il est connu (18) ; son point de fusion est 226°, c'est exactement celui que nous avons trouvé.

B. — *Préparation de l'acide phényl-phényl-glycine-amide arsinique racémique et essai de son dédoublement.*

Nous avons exposé dans le chapitre précédent comment nous avons échoué dans la préparation du dérivé para-nitré de l'acide

(17) a) FRANCHIMONT, *D. ch. G.*, 1872, t. 5, p. 1048 ; b) TILLMAN, *Ann. L.*, t. 258, p. 88.

(18) REIMER BEILSTEIN, t. 2, p. 1890, 3e édition.

phényl-phényl-glycine-amide arsinique, et comment au lieu de ce corps nous avons obtenu la (binitrophényl) succinamide par condensation de deux molécules de *p*-nitrophényl-α-bromoacétamide.

Il est probable que le brome se trouvant entre deux groupes électronégatifs, était trop mobile et que la condensation avec l'atoxyl n'a pas eu lieu pour cette raison. Nous avons essayé alors la condensation avec l'amide phénylbromoacétique non nitrée et celle-ci s'est faite normalement.

Phénylbromoacétamide $C^6H^5CHBrCOBr \rightarrow C^6H^5CHBrCONH^2$. — 60 gr. de bromure de phényl-bromo-acétyle obtenu précédemment sont versés dans un flacon à parois épaisses contenant 300 cc. d'eau et 100 cc. de solution d'ammoniaque concentrée. On agite énergiquement en refroidissant sous l'eau courante. Il se forme un abondant précipité blanc qui est essoré, lavé à l'eau jusqu'à réaction neutre des eaux-mères et séché dans une étuve à la température de 40°.

Rendement en produit brut : 31 gr. soit 65 0/0 de la théorie. Le produit brut ainsi obtenu fond à 139°. Recristallisé dans le benzène il fond à 143° et recristallisé dans l'alcool à 60 0/0, à 146°.

Acide phényl-phénylglycineamide arsinique. — On dissout 32 gr. d'acide anilarsinique dans 146 cc. de soude normale (quantité théorique pour faire le sel monosodique). Après dissolution, on filtre et on ajoute à la solution 36 gr. de phényl-bromoacétamide (excès d'environ 10 0/0), 100 cc. d'eau et 170 cc. d'alcool à 96°. Le mélange est chauffé à l'ébullition à reflux pendant 45 minutes. On laisse refroidir. Un produit blanc gris sale se sépare pendant le refroidissement. On ajoute peu à peu 20 cc. d'acide chlorhydrique concentré pour retenir en solution l'atoxyl qui n'aurait pas réagi. Le précipité est essoré, lavé à l'eau froide et séché dans le vide sulfurique.

On recueille 28 gr. de produit brut, soit 56 0/0 de la théorie.

Le produit obtenu est entièrement soluble à froid, quoique lentement, dans le carbonate de soude. C'est donc bien un acide. Il contient de l'arsenic et une fonction amide saponifiable par la soude à chaud, avec dégagement d'ammoniaque. Il est très peu soluble dans l'eau et l'alcool éthylique même à l'ébullition. Il est un peu plus soluble dans l'alcool méthylique bouillant.

Analyse. — Subst., $0^{gr},20$. Hyposulfite 11,45 (voir plus loin la méthode analytique). Théorie : As 0/0, 21,45. — Trouvé : 0/0 21,48; pour P. M. — 350.

Nous nous trouvons donc bien en présence de l'acide phényl-phényl-glycine-amide arsinique.

Malgré la très faible solubilité de l'acide phényl-phényl-glycine-amide arsinique dans les solvants usuels rendant difficiles les dédoublements optiques, nous avons voulu essayer ce dernier par la quinine qui avait donné de si bons résultats avec l'acide phényl-méthyl-glycine-amide arsinique. A cet effet nous avons choisi comme solvant, n'ayant d'ailleurs pas d'autre choix : l'alcool méthylique. On dissout à l'ébullition dans 100 cc. d'alcool méthylique, $3^{gr},5$ de l'acide amide et $3^{gr},24$ de quinine base anhydre. Tout en maintenant l'ébullition, on ajoute à la solution 70 cc. d'eau. La

solution n'a pas été troublée par cette addition d'eau. On filtre et on laisse cristalliser lentement au bain-marie d'abord, et à la glacière ensuite. Au bout de deux jours on sépare des cristaux assez mal formés qu'on lave à l'eau chaude et qu'on sèche dans le vide sulfurique.

Le produit séparé pèse 2^{gr},2, soit 32 0/0 de la théorie.

Le dosage d'arsenic effectué sur 0^{gr},2 de ce produit obtenu donne un pourcentage d'arsenic de 11,24 0/0 au lieu de 11,12 0/0 de la théorie. P. M. = 674 pour la formule du sel.

Le reste des 2 gr. a été trituré avec du carbonate et, après séparation de la quinine, l'amide a été mise en liberté par l'acide chlorhydrique. L'amide ainsi obtenue, dissoute dans le carbonate, a été examinée au polarimètre mais on n'a pu y déceler la moindre trace de pouvoir rotatoire.

Dans les conditions où nous avons opéré, la quinine ne dédouble pas l'amide, bien que la séparation de la première cristallisation ait été faite dans de bonnes conditions.

III. — Dédoublement de l'éphédrine.

Un des buts de nos recherches étant, comme il a été spécifié dans l'introduction de ce travail, de trouver un acide donnant avec les bases des sels bien cristallisés permettant le dédoublement éventuel d'alcaloïdes racémiques synthétiques, il nous a semblé intéressant d'appliquer l'acide phényl-méthyl-glycine-amide-arsinique au dédoublement de l'éphédrine racémique synthétique. En somme nous avons tenté d'effectuer le travail inverse de celui qui a été décrit dans la première partie de cet ouvrage, c'est-à-dire le dédoublement en antipodes optiques d'un acide arsinique racémique par le moyen d'un alcaloïde (la quinine) optiquement actif.

La bibliographie de la question de l'éphédrine, du moins de la partie chimique, a été faite par Fourneau et Kanao (19), par Spâth et Eberhardt. Tout récemment Kanao a mis au point tous les procédés permettant d'obtenir synthétiquement l'éphédrine.

Nous ne parlerons que des travaux de Spâth et de Kanao les seuls qui ont abouti à la synthèse complète de l'éphédrine gauche identique au produit naturel et accessoirement à l'éphédrine droite ainsi qu'aux deux pseudo-éphédrines actives.

L'éphédrine est un aminoalcool, de la série du phénylpropanol, soit le phényl-méthyl-aminopropanol de formule C^6H^5-CHOH-CH($NHCH^3$)-CH^3.

Elle peut exister sous deux formes actives et une forme racé-

(19) Voici la bibliographie des principaux travaux sur la question de l'éphédrine : Fourneau, *J. Pharm. Chim.* — Nagai, *J. Tokyo chem. Soc.*, t. 32, p. 426 ; t. 34, p. 437. — Eberhard, *Arch.*, t. 253, p. 62 ; t. 258, p. 97. — Späth, Göhring, Koller, *Mon.*, t. 41, p. 319; *D. ch. G.*, t. 58, p. 1268. — Fourneau et Puyal, *An. Soc. Esp. Fis. et Quim.*, 1922, t. 20, p. 394. — Kanao, *J. Pharm. Soc. Jap.*, t. 540, p. 102. — Späth et Göhring, *Mon. f. Chem.*, t. 41 (5), p. 319. — S. Kanao, *J. Soc. Pharm. Jap.*, 1927, t. 540, p. 102.

mique. Mais ce n'est pas tout. A côté de l'éphédrine on trouve dans l'Epbedra an antre alcaloïde de même constitution possédant les fonctions aminées alcooliques attachées aux mêmes atomes de carbone : c'est la pseudo-éphédrine. La pseudo-éphédrine peut se transformer en éphédrine et cette dernière en pseudo-éphédrine, et cela sous l'influence des acides à chaud. Ce sont des isomères *cis* et *trans*. Il existe donc 6 isomères en tout répondant à la tormule ci-dessus.

L'éphédrine naturelle est lévogyre. Synthétiquement, on la prépare en réduisant la méthylaminopropiophénone :

$$C^6H^5CO-CH(NHCH^3)CH^3$$

par l'hydrogène en présence d'un catalyseur approprié (le palladium par exemple). On obtient le mélange de pseudo-éphédrine et d'éphédrine. Avec le platine on obtient presque exclusivement l'éphédrine.

Le dédoublement de l'éphédrine racémique a été réalisé par Spâth et Göhring d'une manière indirecte. Ces savants partent de la pseudo-éphédrine racémique et la dédoublent par l'acide tartrique droit. Ils obtiennent le bitartrate de la pseudo-éphédrine gauche de F. 178°. Des eaux-mères ils libèrent la base restante (constituée par un mélange de beaucoup de pseudo-éphédrine droite et peu de gauche) et la combinent avec l'acide tartrique gauche pour obtenir le bitartrate acide gauche de pseudo éphédrine droite (F. 178°,5). Ces deux tartrates libèrent les bases *l.d*-pseudo-éphédrine qui ont le point de fusion 118-118°,7 $(\alpha)_D^{22.5} = \pm 52°,9$.

Ces auteurs préparent les chlorhydrates correspondants et notent pour eux le point de fusion 182°,5-183°,5 et $(\alpha)_D^{20} = \pm 62°,8$. Par le procédé de Schmidt (20) ils inversent la pseudo-éphédrine droite en éphédrine gauche et la pseudo-éphédrine gauche en éphédrine droite, en les chauffant pendant 15 h. avec l'acide chlorhydrique à 25 0/0 à 100°, et ils obtiennent le chlorhydrate d'éphédrine gauche de F. 217°,3-217°,8 et $(\alpha)_D^{20} = -34°,5$ et le chlorhydrate d'éphédrine droite de F. 217°,3-217°7 et $(\alpha)_D^{20} = + 35°,8$. Le point de fusion des bases libérées est 39-40°.

Spâth a, par conséquent, obtenu l'éphédrine active indirectement en faisant le dédoublement de la pseudo-éphédrine et en inversant les antipodes optiques en antipodes optiques de signes contraires de l'éphédrine.

Kanao, par contre, dédouble l'éphédrine racémique directement par le même agent de dédoublement, acide tartrique droit. et il obtient le bitartrate acide droit de l'éphédrine gauche $C^{10}H^{15}ON$, $C^4H^6O^6 + CH^3OH$ de point de fusion 69°, et, des eaux-mères, le bitartrate acide droit de l'éphédrine droite $C^{10}H^{15}ON-C^4H^6O^6$ du point de fusion 145-146° (des eaux-mères).

(20) *Arch. d. Pharm.*, t. 246, p. 210.

Dédoublement de l'éphédrine par l'acide phényl-méthyl-glycine-amide-arsinique gauche.

Le chlorhydrate d'éphédrine racémique a été mis à notre disposition par les usines du Rhône. Il était pur et fondait à 188°. Néanmoins nous l'avons fait recristalliser dans l'alcool absolu car il est de notion courante que les dédoublements se font d'autant plus facilement que les substances mises en œuvre sont dans un état de pureté très grand.

6 gr. de chlorhydrate d'éphédrine ainsi obtenus sont dissous dans un peu d'eau et à la solution on ajoute 32 cc. d'une solution normale de NaOH (quantité théorique) pour libérer la base. La base reste, dans ces conditions, dissoute dans l'eau. On l'extrait par l'éther.

Les solutions éthérées sont recueillies dans un ballon taré. On distille l'éther. L'éphédrine base reste dans le ballon à l'état huileux. Le ballon avec son contenu est mis dans le vide sulfuriqne. L'éphédrine base cristallise.

A partir de 6 gr. de chlorhydrate on obtient 4,499 gr. d'éphédrine base racémique, soit 93,5 0/0 de la théorie (chlorhydrate d'éphédrine PM = 201,5; éphédrinc base PM = 165).

Pour neutraliser cette quantité de base il laut 7,248 gr. de l'acide libre de la méthyl-tryparsamide (PM = 288). Ces quantités correspondent à 11^{gr},75 de sel.

L'expérience nous a montré que la quantité d'eau la plus convenable pour faire recristalliser ces 11^{gr},75 est 86 cc.

Dans le ballon taré contenant l'éphédrine base on introduit donc 7^{gr},25 d'acide gauche et 86 cc. d'eau. Le tout est chauffé jusqu'à l'ébullition. La masse se dissout facilement. On flitre et on laisse cristalliser doucement d'abord au B.-M., puis ensuite à la glacière dans laquelle on abandonne le produit pendant une nuit.

Le lendemain on constate que le sel s'est séparé, bien cristallisé. On l'essore et on le sèche dans le vide sulfurique. Cette première cristallisation nous a fourni : 5,566 gr., soit 47,3 0/0 de la totalité de sel, au lien de 50 0/0.

Nous avons pesé 4,685 gr. de ces cristaux, nous les avons dissous à chaud dans l'eau (environ 90 cc.) additionnée d'un peu (environ 12 cc.) d'alcool. Quand la solution a été refroidie, nous l'avons complétée jusqu'à 110 cc. ce qui correspond à une concentration de 4,26 0/0.

L'observation de cette solution au polarimètre (tube de 30 cm.) donne :

$$\alpha = -1^{\circ},30 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -2^{\circ}7'$$

Ce faible pouvoir rotatoire indique déjà que le dédoublement est effectué. Le pouvoir rotatoire de l'acide seul est en effet : $(\alpha)_D^{20} = -16^{\circ}$, et nous nous trouvons en présence d'un sel composé de l'acide gauche et de l'éphédrine active de signe contraire (éphédrine droite). Du reste la lecture polarimétrique du chlorhydrate d'éphédrine libéré de ce sel en donne la confirmation.

La solution de sel est acidifiée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique diluée (jusqu'à la réaction acide au Congo). L'acide arsinique gauche se précipite et est récupéré presque en totalité. En même temps il se forme le chlorhydrate d'éphédrine active, très soluble, qui reste en solution. Pour l'isoler on évapore cette dernière dans le vide jusqu'à dessiccation et on reprend le résidu solide par un peu d'alcool absolu à chaud. Tout se dissout. On ajoute un peu d'éther anhydre jusqu'à léger louche qui se redissout à chaud, et on laisse le chlorhydrate cristalliser à la glacière pendant une nuit.

Le lendemain on essore de belles paillettes brillantes qu'on lave avec de l'éther anhydre. Les cristaux ont comme point de fusion 201° (racémiqne 188°). On en pèse 1 gr. qu'on dissout dans 22cc,5 d'eau concentration = 4,44 0/0 et on examine la solution au polarimètre (tube de 30 cm.) :

$$\alpha = +195' \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = +24°27'$$

Le produit est purifié une seconde fois par cristallisation dans l'alcool absolu — éther anhydre. Le point de fusion s'élève à 205°. Une troisième cristallisation indique 217° qui est le point de fusion donné par Späth pour le chlorhydrate de l'éphédrine gauche. Le produit de la troisième cristallisation examiné au polarimètre possède le pouvoir rotatoire indiqué pour le chlorhydrate d'éphédrine gauche naturelle.

0gr,83 de substance, 22cc,5 d'eau (concentration 3,68 0/0 — tube 3 dm.).

$$\alpha = +221',74 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = +33°28'$$

Les eaux-mères du dédoublement après la séparation des premiers cristaux ont un volume de 86 cc. qui contiennent en solution 5gr,88 d'acide gauche — éphédrine gauche, et 0gr,314 d'acide gauche — éphédrine droite qui ne se sont pas séparés dans le dédoublement, ce qui revient à 5,252 gr. de sel acide gauche-éphédrine gauche additionné de 0,628 gr. de sel racémique. En admettant cette concentration le polarimètre (tube de 3 dm.) nous donne :

$$\alpha = -221',068 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -19°6'$$

par conséquent un pouvoir rotatoire supérieur à celui de l'acide seul.

Après la précipitation de l'acide arsinique actif et les mêmes traitements qu'on a déjà décrits pour le chlorhydrate d'éphédrine droite, nous obtenons un sel fondant à F. 207° et ayant comme pouvoir rotatoire :

$$\alpha (\alpha)_D^{20} = -28°13'$$

après la seconde cristallisation F. 210° après la troisième : F 216°,5.

Pouvoir rotatoire pour la substance $0^{gr},5$ dissoute dans $22^{cc},5$ d'eau (C = 2,22 et L = 3).

$$\alpha = -113'14 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = -33°22'$$

Le dédoublement de l'éphédrine se fait donc avec facilité.

Dédoublement de l'éphédrine par l'acide phényl-méthyl-glycine-amide arsinique droit.

Le dédoublement de l'éphédrine base par l'acide arsinique droit comme agent de dédoublement se lait exactement dans les mêmes conditions qu'avec l'acide gauche. Toutefois il faut noter que pour réussir le dédoublement avec l'acide droit on doit opérer dans une quantité d'eau légèrement inférieure à celle qui est nécessaire pour l'acide gauche.

Nous avons eu en réaction :

Ephédrine base................	3,387 gr.
Acide arsinique droit..........	5,912 gr.
En tont..........	9,299 gr.

Pour cette quantité nous avons pris 70 cc. d'eau.

Nous avons recueilli 4,157 gr. de cristaux de premier jet, soit 44,7 0/0 au lieu de 50 0/0.

On pèse 3 gr. de ces cristaux, on les dissout dans 63 cc. d'eau et 10 cc. d'alcool pour avoir la concentration de 4,11 0/0. Nous avons observé le pouvoir rotatoire suivant (tube de 3 dm.) :

$$\alpha = +9',13 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = +1°14'$$

notablement inférieur par conséquent à celui de l'acide droit et cela seul indique, d'une part, que le dédoublement est effectué et que, d'autre part, c'est la base gauche qui se sépare d'abord avec l'acide droit.

Le chlorhydrate d'éphédrine gauche retiré du sel précédent possède comme F. 208°.

Par des cristallisations successives on obtient exactement les mêmes résultats que dans le dédoublement avec l'acide gauche, et on arrive au bout de trois cristallisations au chlorhydrate d'éphédrine gauche pur.

Les eaux-mères du dédoublement ramenées à 78 cc. contenant 4,157 de sel acide droit-éphédrine droite (concentration 5,316) et 0,981 de sel d'éphédrine racémique (deux fois la quantité de sel avec l'éphédrine gauche non cristallisé dans le premier jet) ont donné pour L = 3 dm.

$$\alpha = +189',08 \quad \text{d'où} \quad (\alpha)_D^{20} = +19°45$$

En libérant de ce sel le chlorhydrate d'éphédrine actif et en le recristallisant, on arrive au chlorhydrate pur.

$$(\alpha)_D^{20} = + 33^o5$$

APPENDICE

Dosage d'arsenic dans ses combinaisons organiques.

Tons les dosages d'arsenic qui se trouvent dans ce travail ont été faits par la méthode de la pharmacopée allemande combinée avec la méthode de dosage des hyposulfites par le sulfate d'hydrazine (21).

Cette méthode combinée exige simplement l'emploi de solution titrée de sulfate d'hydrazine et il est inutile de titrer les solutions d'iode et d'hyposulfite. Nous avons établi une équation qui permet de trouver facilement le pourcentage en arsenic et le poids moléculaire de la substance et nous donnons ci-après un tableau qui peut rendre les plus grands services à tous ceux qui ont souvent à exécuter des dosages d'arsenic.

I. — *Dosage d'hyposulfite.*

a) *Principe* : En présence d'acétate de soude et en ajoutant un grand excès d'iode, le sulfate d'hydrazine est intégralement oxydé suivant l'équation :

$$SO^4H^2, NH^2\text{-}NH^2 + 2I^2 + 2H^2O \rightarrow 4HI + N^2 + SO^4H^2, 2H^2O$$

par conséquent 4 atomes d'iode oxydent une molécule de sulfate d'hydrazine (P. M. = 130). La solution $n/10$ contient donc $\frac{130}{40} = 3^{gr},25$ de sulfate d'hydrazine.

b) *Technique* : 1° On dissout successivement dans 50 cc. d'eau distillée, $0^{gr},065$ de sulfate d'hydrazine pulvérisé et sec, et 2 gr. d'acétate de soude cristallisé. Quant tout est dissous, on ajoute 40 cc. d'une solution d'iode que l'on veut titrer (env. $n/10$).

Laisser reposer 10 minutes et au moyen d'une burette, verser dans le liquide la quantité nécessaire d'hyposulfite que l'on veut titrer (environ $n/10$) jusqu'à décoloration ;

2° On détermine le nombre de centimètres cubes nécessaires de la même solution d'hyposulfite pour décolorer 20 cc. de la solution d'iode employée.

c) *Calcul* : Si nous désignons par a le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite nécessaires pour l'opération *1*, et b le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite nécessaires pour l'opération *2*,

(21) *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, p. 1279.

Tableau des dosages d'arsenic.

$$X = 0{,}0025\,bc\left(40 - \frac{20\,a}{b}\right)$$

Cm³ d'hyposulfite n/10 ‖ X	Correspondance en grammes d'arsenic	0/0 de As	Poids moléculaire
4,0	0,0149920	7,496	1000,6
4,1	0,0153668	7,683	976,1
4,2	0,0157416	7,870	952,9
4,3	0,0161164	7,058	930,7
4,4	0,0164912	8,245	909,5
4,5	0,0168660	8,433	889,3
4,6	0,0172408	8,620	870,0
4,7	0,0176156	8,807	851,5
4,8	0,0179904	8,995	833,7
4,9	0,0183652	9,182	816,7
5,0	0,0187400	9,370	800,4
5,1	0,0191148	9,557	784,7
5,2	0,0194896	9,744	769,6
5,3	0,0198644	9,932	755,1
5,4	0,0202392	10,119	741,1
5,5	0,0206140	10,307	727,6
5,6	0,0209888	10,494	714,6
5,7	0,0213636	10,681	702,1
5,8	0,0217384	10,869	690,0
5,9	0,0221132	11,056	678,3
6,0	0,0224880	11,244	667,0
6,1	0,0228628	11,431	656,0
6,2	0,0232376	11,618	645,5
6,3	0,0236124	11,806	635,3
6,4	0,0239872	11,993	625,3
6,5	0,0243620	12,181	615,7
6,6	0,0247368	12,368	606,3
6,7	0,0251116	12,555	597,3
6,8	0,0254864	12,743	588,5
6,9	0,0258612	12,930	580,0
7,0	0,0262360	13,118	571,7
7,1	0,0266108	13,305	563,6
7,2	0,0289856	13,492	565,8
7,3	0,0278604	18,680	548,2
7,4	0,0277352	13,867	540,8
7,5	0,0281100	14,055	533,6
7,6	0,0284848	14,242	526,5
7,7	0,0288596	14,429	519,7
7,8	0,0292344	14,617	548,1
7,9	0,0296092	14,804	506,6

Cm³ d'hyposulfite n/10 ‖ X	Correspondance en grammes d'arsenic	0/0 de As	Poids moléculaire
8,0	0,0299840	14,992	500,2
8,1	0,0303588	15,179	494,0
8,2	0,0307336	15,366	488,0
8,3	0,0311084	15,554	482,1
8,4	0,0314832	15,741	476,4
8,5	0,0318580	15,929	470,8
8,6	0,0322321	16,116	465,3
8,7	0,0326076	16,303	460,0
8,8	0,0329824	16,491	454,7
8,9	0,0333572	16,678	449,6
9,0	0,0337320	16,866	444,6
9,1	0,0341068	17,053	439,8
9,2	0,0344816	17,240	435,0
9,3	0,0348564	17,428	430,3
9,4	0,0352312	17,615	425,7
9,5	0,0356062	17,803	421,2
9,6	0.0359808	17,990	416,8
9,7	0,0363556	18,177	412,6
9,8	0,0367304	18,365	408,3
9,9	0,0371052	18,552	404,2
10,0	0,0374800	18,740	400,2
10,1	0,0378548	18,927	396,2
10,2	0,0382496	19,114	392,3
10,3	0,0386044	19,302	388,5
10,4	0,0389792	19,489	384,8
10,5	0,0393540	19,677	381,1
10,6	0,0397288	19,864	377,5
10,7	0,0401036	20,051	374,0
10,8	0,0404784	20,239	370,5
10,9	0,0408532	20,426	367,1
11,0	0,0412280	20,614	363,8
11,1	0,0416028	20,801	360,5
11,2	0,0419776	20,988	357,3
11,3	0,0423524	21,176	354,1
11,4	0,0427272	21,363	351,0
11,5	0,0431020	21,551	348,0
11,6	0,0434768	21,738	345,0
11,7	0,0438116	21,925	342,0
11,8	0,0442264	22,113	339,1
11,9	0,0446012	22,300	336,3
12,0	0,0449760	22,488	333,5
12,1	0,0453508	22,675	330,7
12,2	0,0457256	22,862	328,0
12,3	0,0461004	23,050	325,3
12,4	0,0464752	23,237	322,7
12,5	0,0468500	23,425	320,1
12,6	0,0472248	23,612	317,6

Cm³ d'hyposulfite n/10 = X	Correspondance en grammes d'arsenic	0/0 de As	Poids moléculaire
12,7	0,0475996	23,799	315,1
12,8	0,0479744	23,987	312,6
12,9	0,0483492	24,174	310,2
13,0	0,0487240	24,362	307,8
13,1	0,0490988	24,549	305,5
13,2	0,0494736	24,736	303,1
13,3	0,0498484	24,924	300,9
13,4	0,0502232	25,111	298,6
13,5	0,0505980	25,299	296,4
13,6	0,0509728	25,486	294,2
13,7	0,0513478	25,673	292,1
13,8	0,0517224	25,861	290,0
13,9	0,0520972	26,048	287,9
14,0	0,0524720	26,236	285,8
14,1	0,0528468	26,423	283,8
14,2	0,0532216	26,610	281,8
14,3	0,0535964	26,798	279,9
14,4	0,0539712	26,985	277,9
14,5	0,0543160	27,173	276,0
14,6	0,0547208	27,360	274,1
14,7	0,0550956	27,547	272,2
14,8	0,0554704	27,735	270,4
14,9	0,0558452	27,922	268,6
15,0	0,0562200	28,110	266,8
15,1	0,0565948	28,297	265,0
15,2	0,0569696	28,484	263,2
15,3	0,0573444	28,672	261,5
15,4	0,0577192	28,859	259,8
15,5	0,0580940	29,047	258,2
15,6	0,0584688	29,234	256,5
15,7	0,0588436	29,421	254,9
15,8	0,0592184	29,609	253,3
15,9	0,0595932	29,796	251,7
16,0	0,0599680	29,984	250,1
16,1	0,0603428	30,171	248,5
16,2	0,0607176	30,358	247,0
16,3	0,0610924	30,546	245,5
16,4	0,0614672	30,733	244,0
16,5	0,0618420	30,921	242,5
16,6	0,0622168	31,108	241,0
16,7	0,0625916	31,295	239,6
16,8	0,0629664	31,483	238,2
16,9	0,0633412	41,670	236,8
17,0	0,0637160	31,858	235,4
17,1	0,0640908	32,045	234,0
17,2	0,0644656	32,232	232,6
17,3	0,0648404	32,420	231,3

Cm^3 d'hyposulfite n/10 ‖ X	Correspondance en grammes d'arsenic	0/0 de As	Poids moléculaire
17,4	0,0652152	32,607	230,0
17,5	0,0655900	32,792	228,7
17,6	0,0659648	32,982	227,3
17,7	0,0663396	33,169	226,1
17,8	0,0667144	33,357	224,8
17,9	0,0670892	33,544	223,6
18,0	0,0674640	33,732	222,3
18,1	0,0678388	33,919	221,1
18,2	0,0682136	34,106	219,9
18,3	0,0685884	34,294	218,7
18,4	0,0689632	34,481	217,5
18,5	0,0693380	34,669	216,3
18,6	0,0697128	34,856	215,1
18,7	0,0700876	35,043	214,0
18,8	0,0704628	35,231	212,8
18,9	0,0708372	35,418	211,7
19,0	0,0712120	35,606	210,6
19,1	0,0715868	35,793	209,5
19,2	0,0719616	35,980	208,4
19,3	0,0723364	36,168	207,3
19,4	0,0727112	36,355	206,3
19,5	0,0730860	36,543	205,2
19,6	0,0734608	36,730	204,1
19,7	0,0738356	36,917	203,1
19,8	0,0742104	37,105	202,1
19,9	0,0745852	37,292	201,1
20,0	0,0749600	37,480	200,1
20,1	0,0753348	37,667	199,1
20,2	0,0757096	37,854	198,1
20,3	0,0760844	38,042	197,1
20,4	0,0764592	38,229	196,1
20,5	0,0768340	38,417	195,2
20,6	0,0772088	38,604	194,2
20,7	0,0775836	38,791	193,3
20,8	0,0779584	38,979	192,4
20,9	0,0783332	39,166	191,5
21,0	0,0787080	39,354	190,5
21,1	0,0790828	39,541	189,6
21,2	0,0794576	39,728	188,7
21,3	0,0798324	39,916	187,9
21,4	0,0802072	40,103	187,0
21,5	0,0805820	40,291	186,1
21,6	0,0809568	40,478	185,2
21,7	0,0813316	40,665	184,4
21,8	0,0817064	40,853	183,5
21,9	0,0820812	41,040	182,3
22,0	0,0824560	41,228	181,9

nous avons la valeur de l'excès d'Iode mis dans la première opération :

$$\frac{20 \times a}{b}$$

et par conséquent il nous a été nécessaire pour oxyder $0^{gr},065$ de sulfate d'hydrazine :

$$10 - \frac{20 \times a}{b} \text{ cc. de solution d'iode}$$

Comme pour l'oxydation, 20 cc. d'iode $n/10$ sont exactement nécessaires pour oxyder $0^{gr},065$ de sulfate d'hydrazine, l'équation ci-dessus indique en même temps le nombre de centimètres cubes de la solution d'iode correspondant à 20 cc. de solution $n/10$.

Le calcul du titre d'iode et d'hyposulfite est très facile, suivant les formules ci-après :

$$1 \text{ cc.} = \frac{0,254}{40 - \frac{20a}{b}} \text{ (en gr. d'iode)}$$

et

$$1 \text{ cc.} = \frac{9,92}{40b - 20a} \text{ en gr. de } S^2O^3Na^2$$

II. — *Dosage d'arsenic.*

On pèse $0^{gr},2$ de substance arsenicale. On y ajoute 10 cc. d'acide sulfurique pur Bertrand (ne contenant pas d'arsenic) et 1 cc. d'acide azotique pur à 48° B. Le tout est introduit dans une fiole de Kjeldahl et on laisse bouillir une bonne heure. Laisser refroidir et ajouter 30 cc. d'eau distillée pour transvaser dans un verre (environ 250 cc.) en lavant la fiole de Kjeldahl et l'entonnoir qui se trouvait sur elle pendant l'ébullition avec environ 20 cc. d'eau. Mettre le verre sur un bain de sable et chauffer jusqu'à vapeur blanche. Laisser refroidir et ajouter 50 ce. d'eau. Le tout est de nouveau chauffé au bain de sable jusqu'à vapeur blanche. Laisser refroidir.

Ajouter environ 10 cc. d'eau et quand le liquide est un peu refroidi, verser 2 gr. d'iodure de potassium dissous dans 3 cc. d'eau. S'il se forme un précipité on ajoute de l'eau jusqu'à ce que le précipité soit dissous.

Laisser reposer 1/2 h. et titrer avec la solution d'hyposulfite qui a servi pour le dosage d'iode.

1 cc. d'hyposulfite de soude $n/10$ correspond à 0,003748 gr. d'arsenic.

Nous avons trouvé que d'après la formule :

$$X = 0,0025 \times b \cdot c \quad \left(40 - \frac{20\,a}{b}\right) \quad (22)$$

on obtient le nombre correspondant de centimètres cubes d'hypo-

sulfite de soude (X) $n/10$ pour lesquels nous avons calculé les teneurs en grammes d'arsenic, le pourcentage d'arsenic et le poids moléculaire correspondant. Il est bien entendu qu'il faut peser exactement $0^{gr},2$ de substance à analyser.

Par conséquent, il suffit de noter les nombres de centimètres cubes *a*, *b* et *c* (22), de calculer X par la formule et se rapporter au tableau sans se soucier des titres des solutions d'iode et d'hyposulfite.

CONCLUSIONS

En résumé, dans la première partie de ce travail nous avons étudié la synthèse de l'acide phényl-méthyl-glycine-amide arsinique racémique, premier homologue supérieur de la tryparsamide, et son dédoublement en antipodes optiques.

Le dédoublement de ce racémique a été fait en passant par les sels de quinine des acides actifs et a conduit aux acides actifs droit et gauche chimiquement purs. C'est à notre connaissance le premier exemple d'un acide aryl-arsinique dédoublé en ses composants optiques.

En entreprenant ce travail nous avons pensé pouvoir escompter une différence d'activité envers les trypanosomes et une différence du rapport C/T (C = action curative; T = dose tolérée) entre les sels de soude des acides racémique, gauche et droit. Malheureusement les résultats obtenus n'ont pas été très nets. Les homologues de la tryparsamide sont peu actifs sur les trypanosomiases animales et il faut s'approcher de la dose toxique pour observer une action thérapeutique.

Au cours de la synthèse du racémique, nous avons constaté qu'en bromant le chlorure de propionyle en alpha, on obtient uniquement dans la plupart des cas le bromure de l'α-bromopropionyle, par conséquent le remplacement quantitatif de chlore (de chlorure d'acide) par le brome et l'utilisation intégrale de ce dernier. En faisant plus tard la bromuration du chlorure de phénylacétyle, nous avons observé le même phénomène.

Etendant ces exemples à d'autres cas, nous avons vu que le remplacement du chlore est parfois intégral, parfois partiel, ou même ne se fait pas sans qu'il soit possible d'expliquer les causes de ces différences.

La seconde partie de notre travail est consacrée à l'essai de condensation avec l'atoxyl de la *p*-nitro-phényl-α-bromoacétamide, et de la phényl-bromoacétamide racémique que nous avons voulu préparer en vue de dédoubler les produits de condensation obtenus. Dans le cas de la *p*-nitrophényl-α-bromo-acétamide, la conden-

(22) *a)* Nombre de cc. d'hyposulfite de soude quelconque nécessaires pour décolorer l'excès d'iode (40 cc. d'une solution quelconque d'iode pour $0^{gr},065$ de $SO^4H^2NH^2$-NH^2.

b) Nombre de cc. de même hyposulfite nécessaires pour décolorer 20 cc. de la même solution d'iode.

c) Nombre de cc. du même hyposulfite nécessaires pour décolorer l'iode mis en liberté par l'oxydation d'arsenic (dans l'analyse).

sation avec l'atoxyl ne s'est pas faite et on a observé la condensation de deux molécules d'amide bromée avec départ de brome et formation de dinitro-diphénylsuccinamide. Dans le second cas on obtient le produit racémique cherché mais nous n'avons pas pu le dédoubler.

La troisième partie de notre travail est consacrée à l'emploi de la méthyl-tryparsamide (dextrogyre et lévogyre) au dédoublement de l'éphédrine. L'acide droit donne l'éphédrine gauche, et l'acide gauche, l'éphédrine droite.

Ces sels nous ont permis d'obtenir les bases actives et pures de l'éphédrine que nous avons purifiées en passant par les chlorhydrates.

(Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Institut Pasteur.)

N° 130. — Sur la tautomérie de l'o-nitrobenzaldéhyde. III (1). L'action du diazométhane sur l'o-nitrobenzaldéhyde; par Ioan TANASESCU.

(6.8.1928.)

Par l'action du diazomethane sur l'*o*-nitrobenzaldéhyde (à — 15°) et en solution d'éther éthylique), F. Arndt, B. Eistert et W. Partale (2) ont obtenu une substance, à p. f. 65°, qu'ils ont dénommée d'abord « Nitraldine » (3) et à laquelle ils attribuent la formule (I) d'un o-nitrophényle-oxyde d'éthylène :

(I) [formule : noyau benzénique portant en ortho un groupe $CH-CH_2$ époxyde (O) et un groupe NO_2]

Bien que le comportement chimique de cette substance soit caractérisé par un grand nombre *d'anomalies* qui mettent hors de doute que dans ce cas il n'est pas question d'une simple « influence réciproque » des fonctions en position ortho, F. Arndt et les collaborateurs considèrent cependant la formule (I) comme parfaitement démontrée.

De ce fait, F. Arndt tire la conclusion que l'o-nitrobenzaldéhyde réagit normalement et que par conséquent elle n'est pas susceptible de tautomérie (4).

(1) Voir la note 2, *Bull., Soc. Ch.* 1928, t. **43**, p. 1117.

(2) *D. ch. G.*, 1928, t. **61**, p. 1107. Voir aussi *D. ch. G.*, 1927, t. **60**, p. 446.

(3) Dans ce qui suit nous préférons garder cette dénomination de « nitraldine », pour des raisons qu'on verra plus loin.

(4) F. Arndt, *D. ch. G.*, 1928, t. **61**, p. 1125.

En considérant de plus près les propriétés physico-chimiques de la nitraldine, je crois pouvoir montrer, au contraire, qu'elles confirment d'une manière inattendue l'hypothèse d'un équilibre dynamique dans le cas de l'o-nitrobenzaldéhyde et des substances analoguement constituées.

En effet, la nitraldine se comporte dans ses réactions chimiques comme si elle réagissait d'après une forme desmotrope, représentée par la formule (II) :

(II) C–CH^2OH ; O ; N ; O

Un équilibre dynamique, absolument analogue à celui de l'o-nitrobenzaldéhyde (5) explique très bien ce comportement. Cet équilibre serait représenté par la formule (III) :

(III)

où les traits continns et pointillés ont la même signification que dans le cas de l'*o*-nitrobenzaldéhyde. Il est très probable que le mécanisme de formation de la nitraldine est celui donné par F. Arndt et B. Eistert (6) (IV) :

(IV) $-N^2$ → Nitraldine

(5) I. Tanasescu, *Bull. Soc. chim.*, 1927, t. 41, p. 1499.
(6) F. Arndt et B. Eister, *D. ch. G.*, 1928, t. 61, p. 1120.

Ce mode de réagir de l'o-nitrobenzaldéhyde ne contredit pas mon hypothèse sur sa tautomérie. Il prouve au contraire, que cette substance est capable de réagir d'après l'une ou l'autre de ses formes tantomères, selon les conditions dans lesquelles on fait les réactions.

Quant à la nitraldine elle-même, cette substance remplit très bien les conditions stériques pour qu'elle soit capable de réagir sous les deux formes (I) et (II) c'est-à-dire qu'elle soit dans un équilibre dynamique exprimé par les formules (III) (7). En effet, presque la totalité des transformations et des réactions chimiques de la nitraldine, observées et étudiées par les auteurs, s'explique aisément si l'on tient compte qu'elle est capable de réagir aussi sous la forme desmotrope (II).

1° Sous l'influence des milieux acides, au lieu d'obtenir l'o-nitroglycol respectif, elle s'isomérise dans le (o-nitrosobenzoyl)-carbinol (V) :

(V) [formule : noyau benzénique portant $C(=O)-CH^2OH$ et $N-O$ en ortho]

d'une manière parfaitement analogue à l'*o*-nitrobenzaldéhyde qui sous l'influence de la lumière s'isomérise en acide *o*-nitrosobenzoïque.

2° Sous l'action de l'anhydride acétique, au lieu d'obtenir un diacétylglycol, réaction typique pour les oxydes d'éthylène (8) on obtient (l'o-nitrosobenzoyl)-carbinol acétylé (VI) :

(VI) [formule : noyau benzénique portant $C(=O)-CH^2O-CO-CH^3$ et $N-O$ en ortho]

Le mécanisme de formation de ce dérivé est très simple si l'on admet comme phase intermédiaire, le dérivé (VII) :

(VII) [formule : noyau benzénique lié à $C-CH^2-O-CO-CH^3$ et à $N(=O)$, reliés entre eux et par un pont O]

(7) Pour caractériser cet équilibre dynamique, je crois qu'il serait préférable de garder aussi ce nom de nitraldine, qui est indépendant de la formule chimique.

(8) KNOEVENAGEL, *Ann. der Ch.*, 1913, t. 402, p. 1913.

qui, sous l'action de la petite quantité d'acide acétique qui prend naissance dans la réaction, s'isomérise et passe en (VI) d'une manière absolument identique à la nitraldine (II) qui s'isomérise en (V) sous l'influence des acides.

Cette réaction catégorique, oblige les auteurs (9) d'admettre à leur tour aussi, la possibilité d'une autre forme desmotrope.

3° De plus, j'ai constaté que la substance possède un H mobile dans sa molécule, déterminé quantitativement par la méthode de Zerevitinoff. Dans les mêmes conditions, l'épichlorhydrine n'accuse pas de H mobile.

4° La formation de la chlorhydrine (VIII) s'explique

(VIII) [H, OH, C–CH^2Cl ; N(O)O]

aussi logiquement à l'aide de la formule dynamique (III).

5° Les autres réactions chimiques de la nitraldine, à l'aide desquelles on aboutit à des transformations plus profondes de la molécule, mettent en évidence la grande tendance qu'ont les substances de cette catégorie à passer finalement dans des systèmes benzisoxazoloniques.

En effet, par l'ébullition de la nitraldine en solution d'acide formique conc. se forme la méthylène-bis-benzisoxazolone (IX) :

(IX) [CO, O, N——CH^2——N, O, CO]

Pour expliquer la formation de cette substance, les auteurs admettent (2) la formation, comme phase intermédiaire, d'une N-oxy-méthyl-benzisoxazolone (X), à partir de l'(*o*-nitrosobenzoyl)-carbinol (V) par la migration du groupement CH^2OH :

(X) [CO, O, N–CH^2OH]

tel quel, de l'atome de C à l'atome de N.

(9) Voir la note *D. ch. G.*, t. **61**, p. 1108.

Il me semble beaucoup plus probable le mécanisme suivant : L' (*o*-nitrosobenzoyl)-carbinol (V), perd de la formaldéhyde et la benzisoxazolone prend naissance comme phase intermédiaire. Dans ces conditions de concentration (mol. pour mol.) la formaldéhyde et la benzisoxazolone *in statu nascendi*, réagissent avec une vitesse qui ne permet pas d'isoler la benzisoxazolone. (D'ailleurs les auteurs eux-mêmes ont réalisé cette synthèse.)

Ce phénomène est général dans la série des méthylènes-bis-dérivés. Ainsi par ex. la diméthyl-dihydro-résorcine réagit dans ces conditions avec la formaldéhyde pour donner la méthylène-bis-diméthyl-dihydro-résorcine (10).

La vitesse de formation de cette substance aussi bien que son rendement. en font une réaction quantitative pour la formaldéhyde (11).

Si au contraire, la concentration de la formaldéhyde est appréciablement plus grande que mol. pour mol., il se forme également dans ce cas, les oxy-méthyl-dérivés respectifs, notamment dans ce cas, la N-oxy-méthyl-benzisoxazolone. De plus, si la méthylène-bis-benzisoxazolone est traitée par la formaldéhyde en excès, en milieu acide, par une courte ébullition il résulte de même l'oxy-méthyl-benzisoxazolone (12). Si par conséquent on pouvait « fixer » la formaldéhyde qui se forme à partir de la nitraldine par ébullition en solution d'acide formique, on devrait s'attendre à trouver dans la solution la benzisoxazolone.

J'ai essayé de « fixer » la formaldéhyde à l'aide de la diméthyl-dihydrorésorcine. Dans les conditions décrites dans la partie expérimentale, on obtient comme produit principal la méthylène-bis-diméthyl-dihydrorésorcine (11) et une petite quantité de méthylène-bis-benzisoxazolone. Il en résulte par conséquent que la formaldéhyde réagit avec une plus grande vitesse avec la diméthyl-dihydrorésorcine, mais, qu'en même temps, la vitesse de formation de la méthylène-bis-benzisoxalone est, elle aussi, appréciable.

Les quantités de méthylène-bis-dérivés formées, pourraient être une mesure quasi-quantitative des vitesses respectives de réaction.

S'il n'a pas été possible jusqu'à présent d'isoler la benzisoxazolone elle-même, les réactions suscitées démontrent assez nettement son existence comme phase intermédiaire. La résinification constante qu'on observe dans ces réactions (caractéristique de la benzisoxazolone) en est encore une preuve.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La nitraldine a été synthétisée d'après la méthode de F. Arndt et ses collaborateurs (2). La masse brute, qu'on obtient après la distillation de l'éther éthylique, telle qu'elle est dissoute à chaud dans

(10) Vorlander, *Ann. der Ch.*, t. 294, p. 316.
(11) M. V. Jonescu. *Bull. Soc. chim.*, 1928, t. 43, p. 677.
(12) Une réaction analogue se produit dans le cas de la méthylène-bis-diméthyldihydrorésorcine.

le moins possible d'alcool méthylique. Par refroidissement à -10° de la solution, la nitraldine se dépose presque pure de la première recristallisation.

Action de la diméthyl-dihydrorésorcine sur la nitraldine.

0gr,4 de nitraldine sont mélangés intimement avec 1 gr. de diméthyl-hydrorésorcine. Ce mélange est dissout dans 15 gr. acide formique conc. La solution devient très vite verte. En la chauffant jusqu'à l'ébullition, la solution devient d'une couleur rouille. On la maintient environ 5 minutes à cette température et l'on verse ensuite dans 200 cc. eau. Le précipité recristallisé dans l'alcool éthylique a été identifié avec la méthylène-bis-diméthyl-dihydrorésorcine. De la solution alcoolique, par concentration, se dépose aussi une petite quantité de méthylène-bis-benzisoxazolone. Si au lieu d'acide formique on emploie 15 cc. d'acide acétique conc. additionné de quelques gouttes de SO^4H^2 conc., la quantité de méthylène-bis-diméthyl-dihydrorésorcine est diminuée; par contre, on observe un surcroît de méthylène-bis-benzisoxazolone.

Les substances ont été identifiées par leur point de fusion, la preuve des mélanges, etc.

Action de la formaldéhyde sur le méthylène-bis-benzisoxazolone.

0gr,4 méthylène-bis-benzisoxazolone sont suspendus en 20 cc. d'une solution de formaldéhyde 10 0/0 et de quelques cc. d'acide chlorhydrique dilué. On maintient le tout à l'ébullition pendant environ 1/2 heure. Il se forme une solution claire.

Par refroidissement se dépose la N-oxy-benzisoxazolone, identifiée avec le produit obtenu par F. Arndt (2).

Détermination quantitative du H mobile de la nitraldine

Le solvant employé a été la pyridine anhydre.

I) 0gr,1482, subst. 24cc,5 à 726 mm. et 18°. H mobile : 1,05.

II) 0gr,1120, subst. 18cc,5 à 730 mm. et 18°. H mobile : 1,07.

(Institut de Chimie, Cluj, Roumanie.)

N° 131. — Sur les dérivés du β-méthylanthracène obtenus avec le chlorure d'oxalyle; par D. BUTESCU.

(12.8.1928.)

Le composé très actif qu'est le chlorure d'oxalyle découvert par A. Fauconnier (1) et facilement obtenu par Staudinger (2) à partir

(1) *C. R.*, 1892, t. 114, p. 122.
(2) *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 3558.

de l'acide oxalique et du pentachlorure de phosphore, joue un rôle assez important dans la synthèse organique (3).

Ce réactif sert à introduire le groupe carboxylique dans les hydrocarbures aromatiques, et l'on obtient ainsi des acides carboxyliques et dans certains cas également des orthodicétones.

Mais l'action du chlorure oxalique est très délicate, car, dans les mêmes conditions, on n'obtient à partir de certains hydrocarbures que des acides carboniques (acide benzoïque, phénanthrène-monocarbonique (4), xanthène-dicarbonique, étc.). D'un autre côté, Liebermann a obtenu de l'anthracène, et nous-même avons obtenu des dérivés de l'anthracène alcoylés et halogénés : des orthodicétones, acéanthrènequinones (5).

Etant donné que le chlorure oxalique se décompose à 70° C, en phosgène (6), qui donne des acides carboxyliques (7), ainsi que des monocétoues (cétones de Michler) et que, dans beaucoup de cas, les chlorures d'acides réagissent même quand ils ne sont pas précisément purs (8), nous avons varié les conditions de travail énoncées dans les travaux de Liebermann. Nous avons essayé de traiter ainsi le chlorure d'oxalyle à l'état naissant : après avoir bien mélangé une molécule d'acide oxalique anhydre avec deux molécules de pentachlorure de phosphore à la température de 0°, nous avons laissé le mélange pendant 24 heures, puis nous avons versé sur lui le mélange formé d'une partie de β-méthylanthracène (Merck) dissous dans 20 parties de sulfure de carbone et 0,75 parties de chlorure d'aluminium. Le récipient, clos et muni d'un tube renfermant du chlorure de calcium, a été laissé dans la glace pendant 5-6 jours.

Dans cette réaction, nous nous attendions à trouver aussi des produits chlorés, en dehors de l'acide β-méthylanthracène-carbonique et de l'acéanthrène-quinone prévus, parce que l'oxychlorure de phosphore (p. éb. 110°) qui résulte de la réaction pouvait être, dans ce cas, un agent de chloruration, surtout avec le pentachlorure (9) qui se trouve dans le récipient. Nous nous y attendions d'autant plus que M. Dan Radulescu a obtenu à partir de l'anthraquinone avec le pentachlorure et l'oxychlorure de phosphore, et dans d'autres conditions, il est vrai, du dichloro-9.10-anthracène-dichloré-9.10 (10).

(3) Voir les travaux de LIEBERMANN et ceux de ses élèves, travaux qui datent de 1910-1914, *D. ch. G.*, 1911, t. 44, p. 202 ; 1912, t. 45, p. 191 ; 1913, t. 46, p. 212 ; Walter RATHS, « *Synthèse von aliphatisch-aromatischen Karbonsäuren mittels oxalylchlorid*. Diss., Berlin, 1912. — PRAFULLA CHANDRA MITTER « *Über Carboxylierung einiger fettaromatischer Kohlenwasserstoffe mittels Oxalylchlorid* », Berlin, 1912.

(4) *D. ch. G.*, 1911, t. 44, p. 207.

(5) *D. ch. G.*, 1912, t. 45, p. 1213 et 1913, t. 46, p. 212.

(6) *D. ch. G.*, 1908, t. 41, p. 3590.

(7) *D. ch. G.*, 1869, t. 2, p. 678.

(8) HOUBEN, III, p. 733, 2e édition.

(9) *Ann.*, 1912, t. 387, p. 147.

(10) *Centralblatt*, 1908, t. 2, p. 1032.

Nous espérions également obtenir en dehors des produits rappelés, leurs dérivés chlorés.

Les résultats ont confirmé en partie nos suppositions, car, bien que nous n'ayons pas obtenu l'acéanthrène-quinoue que nous attendions, nous avons obtenu, en dehors de l'acide β-méthyl-anthracène-γ-monocarbonique déjà étudié par nous (11), l'acide chloro-10-β-méthylanthracène-carbonique-9 :

Cl

—CH^3

COOH

fondant à 158°.

Celui-ci étant bien plus difficilement soluble dans le benzène que l'acide β-méthylanthracène-γ-monocarbonique, nous avons pu le séparer et l'obtenir cristallisé en aiguilles jaunes.

Analyse. — 0gr,050 de substance donnent 0gr,1298 CO^2, 0gr,018 H^2O; 0gr,101 de substance donnent 0gr,0585 AgCl. — Trouvé : C 0/0, 70,82; H 0/0, 4,01 ; Cl 0/0, 13,06. — Calculé C 0/0, 70,98 ; H 0/0, 4,06 ; Cl 0/0, 13,10.

La substance, par oxydation avec de l'acide chromique dans de l'acide acétique concentré (12), donne de la β-méthylanthraquinone, T. de fusion 177°, et par cela même la position « γ » du chlore est établie.

Ces acides carboniques du β-méthylanthracène ont été isolés des produits de la réaction après expulsion du sulfure de carbone et élimination du chlorure d'aluminium par de l'acide chlorhydrique dilué. Le résidu a été soumis à l'ébullition avec une solution de carbonate de sodium à 5 0/0. Du filtrat, par acidulation, les acides précipitent ; ils ont été dissous dans du bensène bouillant dont ils se sont séparés cristallisés, ainsi que nous l'avons dit.

Le rendement en acides est faible, 10 0/0. Nous n'avons pas obtenu d'acéanthrène-quinone. Par contre, des produits qui restent après ébullition avec de la sonde et après dessiccation (100°), on extrait avec dn bensène un corps jaune qui, nne fois purifié à l'aide de charbon animal, cristallise dans le benzène en longues aiguilles jaune d'or. Point de fusion : 211°.

Ce corps soluble dans le benzène et dans l'alcool avec une fluorescence d'un bleu prononcé, se colore en vert dans l'acide sulfurique et répond à la formule :

Cl

—CH^3

Cl

du β-méthyl-dichloro-9.10-anthracène.

(11) *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 212.

(12) LIEBERMANN, *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 212 ; *Ann.*, Supplt, 1870, t. 7. p. 285.

Analyse. — 0gr,0750 de substance donnent 0gr,1918 CO^2, 0gr,0252 H^2O: 0gr,1994 de substance donnent 0gr.2191 AgCl. — Trouvé : C 0/0, 69.74; H 0/0, 3,73; Cl 0/0, 27,18 — Calculé C 0/0, 69,96; H 0/0, 3,81; Cl 0/0, 27,20.

La position 9.10 pour le chlore se détermine par oxydation avec l'acide chromique dans l'acide acétique glacial, à l'ébullition, qui donne la β-méthylanthraquinone. Point de fusion 177°.

De cette modification des conditions de travail il résulte :

1° L'introduction du groupe carboxylique avec le chlorure d'oxalyle se fait plus difficilement, mais, on obtient, en revanche, des dérivés chlorés de substitution.

2° Les hydrogènes méso se montrent les plus mobiles dans cette circonstance également.

3° La règle de fluorescence des dérivés de l'anthracène, la position 9.10 étant occupée par des substituants monovalents, est renforcée par ces dérivés nouveaux qui ont été trouvés.

(Université de Bucarest, Institut de Chimie industrielle.)

N° 132. — Sur la condensation catalytique aux hautes températures de la cyclohexanone et du cyclohexène; par A. D. PETROFF.

(16.6.1928)

Dans une série de travaux de W. Ipatieff et de moi-même (1), nous avons suivi l'influence du chauffage à haute température sur les cétones, sous pression, en présence d'alumine comme catalyseur, produisant en même temps la déshydratation et la dissociation pyrogénée. Nous avons cité des exemples qui montrent qu'à une température définie pour chaque cétone acyclique aussi bien que cyclique, on peut constater : la séparation du groupe carbonyle et divers processus de déshydrogénation. Comme réaction secondaire il faut noter encore que l'hydrogène, formé par une partie quelconque de la cétone, hydrogène la partie non dissociée de celle-ci. Toutes ces transformations conduisent à la formation d'hydrocarbures. Dans le cas où l'on chauffe les cétones cycliques non saturées avec une seule double liaison, la déshydrogénation conduit à la forme énolique et des phénols correspondants sont formés. Un chauffage, même de longue durée, à une température au-dessous de cette limite de dissociation ne donne que la condensation avec déshydratation d'après le schéma :

(I) 2 mol. de cétone — 1 mol. d'eau
(II) 3 mol. de cétone — 2 mol. d'eau
(III) 3 mol. de cétone — 3 mol. d'eau

les produits de condensation contenant de préférence des cétones non saturées.

(1) *D. ch. G.*, t. 60, p. 753, 1956 et 2545.

Nous avons étudié la condensation de ce genre avec les cétones suivantes : acétone, méthyléthylcétone et acétophénone et nous l'avions constaté pour les cétones cycliques (méthylcyclohexanone). Dans le travail actuel je présente les résultats de condensation dans les conditions mentionnées pour la plus simple cétone cyclique : la cyclohexanone.

Dans ce cas les produits de condensation sont tout à fait analogues à ceux de l'acétone, mais leur rendement est beaucoup plus grand (de 50 à 60 0/0 du poids de la cétone originelle). On pourrait admettre que dans ce cas, comme pour l'acétone, la substitution de Al^2O^3 par un agent déshydratant plus fort, le $ZnCl^2$, mènera à un rendement plus grand en dodécahydrotriphènylène, l'analogue du mésitylène; c'est pourquoi j'ai chauffé la cyclohexanone avec $ZnCl^2$ à la même température de 310°. Cependant, non seulement le rendement en dodécahydrotriphénylène ne s'est pas augmenté, mais il ne s'est pas formé du tout. En même temps une partie de la cétone s'est dissociée en formant une fraction à bas point d'ébullition (15 0/0 du poids de la cétone originelle) contenant principalement du cyclohexane. Il s'en suit que le $ZnCl^2$ abaisse plus fortement la limite de température de la dissociation pyrogénée; à une température plus basse le dodécahydrotriphénylène se forme aussi avec $ZnCl^2$, comme Kunze (2) l'avait montré récemment.

Briner, Plüss et Paillard (3) ont montré, que si on fait passer les vapeurs de phénol avec l'alcool méthylique sur Al^2O^3 à 410-440°, une condensation se produit, à la suite de laquelle se forme l'hexaméthyl-benzène. Si l'on chauffe ce mélange à la même température mais sous pression, anisol et ortho-crésol se forment, comme ont montré W. Ipatieff, N. Orloff et moi (4). Le même schéma a lieu pour la condensation du phénol avec les alcools éthylique et propylique (5). Pour voir si ce schéma a lieu pendant la condensation du phénol avec les alcools cycliques j'ai fait une série d'essais sur la condensation du phénol avec le cyclohexanol à la température de 420-430° sous pression et en présence d'alumine. Il se trouve que dans ce cas le schéma n'est plus valable, l'absence de l'orthocyclohexylphénol ayant été prouvée par l'absence d'uréthane de la fraction correspondante. Parmi les produits de réaction on a constaté, à côté du cyclohexène, la présence d'hydrocarbures saturés. Ce fait montre que le cyclohexène, formé par déshydratation du cyclohexanol, subit une certaine transformation malgré qu'il ne se condense pas avec le phénol pour produire le cyclohexylphénol. La polymérisation du cyclohexène dans les conditions mentionnées n'a pas été étudiée et j'ai trouvé intéressant de la reproduire pour comparer les résultats avec ceux de W. Ipatieff (6) sur la condensation des carbures de la famille de l'éthylène et de la dissociation du cyclohexane.

(2) *D. ch. G.*, t. 59, p. 2085.
(3) *Helv. chim. Acta*, t. 7, p. 1046-1056.
(4) *D. ch. G.*, t. 60, p. 130.
(5) *D. ch. G.*, t. 60, p. 1006 et *Bull.*, t. 37, p. 1576.
(6) *Journ. Phys. Chim. Russe*, t. 43, p. 1420 et 1432.

Le chauffage du cyclohexène sous pression en présence de l'alumine à la température de 400-440° a donné de préférence des hydrocarbures insolubles dans l'acide sulfurique froid, avec une quantité minime de gaz et de résine. Après avoir éliminé des hydrocarbures les combinaisons non saturées, on a constaté, à côté des hydrocarbures polyméthyléniques, des composés aromatiques, en particulier benzène. La formation de ces dernières marque la différence entre la condensation du cyclohexène et la condensation de l'éthylène, qui, comme on le sait, ne forme pas de combinaisons aromatiques. Un autre point marquant est la prédominance des fractions à bas point d'ébullition. Comme je n'avais à ma disposition que 120 gr. de cyclohexène, ii m'était impossible de définir si une condensation du cyclohexène, analogue à la condensation de l'éthylène en cyclohexane avait lieu, mais l'expérience a montré en tout cas, que si une telle condensation a lieu, elle occupe une place tout à fait secondaire. Il faut noter que W. Ipatieff, en étudiant la dissociation de l'hexaméthylène dans des conditions analogues à 500-510° a trouvé de petites quantités d'hydrocarbures aromatiques dans la fraction à point d'ébullition 125 à 150° et plus haut. Or, la formation du benzène à une plus basse température montre qu'une déshydrogéuation pyrogénée a lieu d'après le schéma :

$$C_6H_{10} = C_6H_6 + 2H^2$$

cette déshydrogénation se présentant comme une réaction secondaire à côté de la formation du cyclohexane plus stable et d'autres hydrocarbures polyméthyléniques.

Comme la houille contient à côté des hydrocarbures polyméthyléniques aussi des hydrocarbures plus pauvres en hydrogène, ainsi que des alcools de la série polyméthylénique, on pourrait admettre que ces derniers sont formés à partir des carbures aromatiques par la voie indiquée plus haut. Une autre méthode d'obtention des combinaisons de la série aromatique, des hydrocarbures ainsi que des phénols, a été indiquée récemment par W. Ipatieff et moi-même, en partant de la dissociation pyrogénée des cétones cycliques non saturées aux températures de 500-550°, un exemple, dont j'ai parlé ci-dessus.

Partie expérimentale.

Essais n° 1. — 80 gr. de cyclohexanone, 4 gr. Al^2O^3. Température maximum 320°. Durée de chauffage 24 heures. Pression maximum, 30 atm. Après refroidissement : pression 0 atm. Extrait : un liquide résineux. Une série d'essais a été répétée dans les mêmes conditions. Le produit de condensation a été séparé de l'eau, séché avec Na^2SO^4 et distillé en quantité de 285 gr.

1re fraction	60–150°	— 35 gr.
2e fraction	150–180°	— 82 gr.
Reste....		— 168 gr.

En fractionnant le reste dans le vide on a séparé : $fr._{15} = 142\text{-}145°$, correspondant à la cyclohexylidènecyclohexanone, $fr._{14} = 214\text{-}219°$. correspondant à la dicyclohexylidène-cyclohexanone et au dodécahydrotriphénylène avec le point de fusion 224-225°. (La quantité de ce dernier était de 15 gr.).

L'analyse de ces fractions a donné les résultats suivants :

I. $Fr._{15} = 142\text{-}145°$. — Calculé pour $C^{12}H^{18}O$: C 0/0, 80.83; H 0/0, 10,18. — Trouvé : C 0/0, 80,76; H 0/0, 10,23. + $D^{15}_{15} = 1{,}005$; $n^{15}_{D} = 1{,}5123$.

II. $Fr._{14} = 214\text{-}219°$. — Calculé pour $C^{18}H^{26}O$: C 0/0, 83,65; H 0/0, 1015. — Trouvé : C 0/0, 83,87; H 0/0, 10,08. — $n^{15}_{D} = 1{,}542$.

III. Fr. p. de fusion f. 224-225°. — Calculé pour $C^{18}H^{24}$: C 0/0, 89,93 ; H 0/0, 10,07. — Trouvé : C 0/0, 89,67; H 0/0, 10,08.

Pour la $fr._{15} = 142\text{-}146°$ on a préparé la semicarbazone avec le point de fusion à 178-179°, c'est-à-dire le même que la semicarbazone de la préparation de Wallach (7).

Pour la dicyclohexylidène-cyclohexanone, Mannich (8) a donné la formule I, tandis que Kunze (9) a obtenu le dodécahydrotriphénylène par l'action du méthylate de Na sur la dicyclohexylidène-cyclohexanone et recommande plutôt la formule II. (Kunze a obtenu son produit en chauffant la cyclohexanone en présence de $ZnCl^2$) :

```
                                   O
                                   ||
        CH²                        C                         CH²
  CH² /    \ C ================ C /   \ C ================ C /    \ CH²
  CH² \    / CH²          CH²  \    / CH²          CH²  \    / CH²
        CH²                       CH²                        CH²          (I)


                         CH²      CH²
                   CH² <               > CH²
                         C             C
                         ||            ||
                         O             C
           CH²
     CH² /    \ C ================ C /    \ CH²
     CH² \    / CH²          CH²  \    / CH²
           CH²                       CH²                                  (II)
```

Quant à moi, je n'ai pas réussi à obtenir le dodécahydrotriphé-

(7) *Ann.*, t. **381**, p. 96.
(8) **B.** 40.156.
(9) **B.** 59.2085.

nylène de la fr.$_{14}$=214-219° en employant le méthylate de Na, bien que jeusses laissé le produit exposé au froid d'hiver pendant plusieurs semaines. On peut admettre que les réactions avec diverses substances dans différentes conditions produisent de différents isomères.

Essais n° 2. — 60 gr. de cyclohexène (obtenu par l'action du pyrosulfate de potassium sur le cyclohexanol (10), 6 gr. Al^2O^3. Durée de chauffage 24 heures. Température maximum 400-440°. Après refroidissement il restait du gaz sous 5 atm. et 54 gr. de liquide résineux ont été extraits.

Analyse des gaz : 31 0/0 H^2, 60 0/0 CnH^2n+2.

L'expérience a été répétée dans les mêmes conditions. La distillation du produit de condensation a donné les résultats suivants :

1re fraction....	60-100° (principalement 75-81°)	— 61 gr.
2e fraction....	100-200°	— 15 gr.
3e fraction....	110-200°	— 26 gr.
Reste....		— 4 gr.

La 1re fr. ne contient que des traces de combinaisons non saturées, qui se laissent éliminer par H^2SO^4, la 2e en contenait environ 10 0/0. Après l'élimination des combinaisons non saturées le produit de condensation a été distillé une seconde fois en donnant les fractions suivantes :

1re fraction.	75-81°	C. 87,39	H. 12,25	$d_{25}^{25}=0,7939$	$n_D^{20}=1,4405$
2e fraction.	100-200°	C. 87,91	H. 11,65	$d_{15}^{15}=0,8426$	$n_D^{20}=1.4715$
3e fraction.	200-280°	C. 89,77	H. 9,8	$d_{25}^{25}=0,9411$	$n_D^{20}=1,5300$

Les résultats de l'analyse prouvent sans contestation la présence d'hydrocarbures aromatiques en quantités plus grandes que dans la dissociation du cyclohexane (11).

Toutes les fractions se laissent nitrer en partie et dans la première fraction on a constaté la présence, après nitration, de nitrobenzène. La quantité de benzène de la 1re fraction, que l'on peut éliminer par sulfonation au moyen du mélange SO^4H^2+ oléum, est de 15 0/0.

Il m'est très agréable de remercier, ici, le professeur W. N. Ipatieff de m'avoir permis de poursuivre ces recherches dans son laboratoire et pour les conseils de grande valeur qu'il a bien voulu me donner.

(Institut Chimique de l'Académie des Sciences, à Leningrad).

(10) Brunel, *Bull.* (3), t. 33, p. 270.
(11) A comparer : W. Ipatieff, *Journ. Phys. Chim. Russe*, t. 43, p. 142.

N° 133. — Action de l'ozone sur les cyclogéraniolènes ; par René ESCOURROU.

(27.9.1928)

Nous avons précédemment décrit (1) une série de cyclogéraniolènes préparés à partir des méthylhepténols tertiaires.

Nous avons traité ces hydrocarbures par l'ozone.

Ozonide du cyclogéraniolène. — 1 gr. de cet hydrocarbure, obtenu par cyclisation sur l'acide oxalique du diméthyl-hepténol, a été dissous dans cinq à six fois son poids de chloroforme et soumis à l'action de l'ozone.

On constate, dès le début, une formation abondante de fumées blanchâtres. L'oxygène qui s'échappe entraîne abondamment du formol : il recolore très rapidement le réactif de Schiff, il réduit le nitrate d'argent et fournit une forte coloration bleue dans l'essai à l'acide gallique.

Si l'on décompose l'ozonide par l'eau à l'ébullition, on retrouve encore du formol, et il se développe une odeur fortement mentholée, rappelant celle des cétones cycliques de cette série.

La méthylhepténone dont nous sommes partis étant exempte de terpènes et ne contenant qu'une trace de l'isomère α, ainsi que nous l'avons vérifié, ne saurait être génératrice d'une quantité notable de formol.

L'émulsion aqueuse donne bien, avec une solution sodique d'iode, un précipité, mais très faible, qui semblerait indiquer une coupure cétonique; pourtant, il ne nous a pas été possible de l'identifier avec de l'iodoforme.

D'après ce qui précède il faudrait attribuer au cyclogéraniolène, non pas la formule de Tiemann (I), mais la suivante (II) :

I	II
CH^3 CH^3	CH^3 CH^3
C	C
H^2C CH^2	H^2C CH^2
H^2C $C\text{-}CH^3$	H^2C $C{=}CH^2$
CH	CH^2

Elle explique mieux les anomalies constatées par Harries et Weil (2) dans l'ozonisation de cet hydrocarbure; il n'est pas alors nécessaire d'admettre la fixation plus qu'hypothétique de 4 atomes d'oxygène au lieu de 3 : un mélange de cétone cyclique et d'acide formique justifie également d'une façon parfaite les résultats de leur analyse.

Ozonide du méthylcyclogéraniolène. — Sur cet hydrocarbure cyclique nous avons pratiqué l'oxydation successivement sur deux

(1) *Bull. Soc chim.*, 1926, t. 39, p. 1460.
(2) *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 845.

échantillons, l'un provenant du traitement du diméthylocténol par l'acide sulfurique, l'autre résultant de la cyclisation de cet alcool au moyen de l'acide oxalique, afin de contrôler l'identité de constitution de ces deux composés par celle des produits de destruction de la molécule.

Dans les deux cas, les phénomènes observés sont les mêmes ; le courant gazeux entraîne des fumées blanches où il est aisé de caractériser une coupure aldéhydique, et l'on retrouve de notables quantités de formaldéhyde.

L'état des produits de décomposition par l'eau de l'ozonide présente les mêmes particularités que pour l'homologue inférieur, et l'on constate la même odeur fortement mentholée de la cétone cyclique.

La constitution de cet hydrocarbure serait celle d'un triméthyl-2.3.3-méthène-1 cyclohexane ;

```
CH3  CH3
  \  /
   C
H2C/ \CH-CH3
H2C\ /C-CH2
   CH2
```

Ozonide du phénylcyclogéraniolène. — Nous avons obtenu cet hydrocarbure par cyclisation du méthyl-2-benzyl-6-heptène-2-ol-6 au moyen de l'acide oxalique. Par action de l'ozone, on ne constate pas l'apparition de fumées comme avec les homologues inférieurs, mais le courant gazeux, après barbotage dans l'eau, communique à celle-ci les propriétés aldéhydiques dues au formol.

Dans les produits de décomposition de l'ozonide par l'eau on retrouve le formol en quantité abondante mais il n'y a pas trace de benzaldéhyde, ce qui prouve que la fermeture cyclique du benzylméthylhepténol a lieu sur le CH^2 benzylique et non sur le CH^3, c'est pourquoi nous n'avons jamais réussi à former le produit de cyclisation du phényl-méthyl-hepténol.

L'alcool benzylé ayant servi à la préparation du phénylcyclogéraniolène donne bien, lui aussi, par traitement à l'ozone un peu de formaldéhyde provenant de la forme α de la méthylhepténone initiale, mais cette forme doit conduire au même composé cyclique et nous pouvons attribuer à notre phénylcyclogéraniolène, en nous appuyant sur d'autres anomalies, déjà par ailleurs signalées, la formule d'un γ-dérivé :

```
CH3  CH3
  \  /
   C
H2C/ \CH-C6H5
H2C\ /C-CH2
   CH2
```

Formule des cyclogéraniolènes. — Ainsi donc, le cyclogéraniolène auquel Tiemann avait attribué la forme d'un méthylcyclohexène doit être considéré, en réalité, comme un méthènecyclohexane : l'exaltation de sa réfraction moléculaire que nous avons déterminée par ailleurs (3), ainsi que la présence abondante de formol à l'ozonisation prouvent cette dernière constitution. Il est vraisemblable que Tiemann, sous l'action des oxydants énergiques qu'il a employés, a fait rentrer la double liaison à l'intérieur du cycle, propriété connue par les travaux de Wallach de ces doubles liaisons nucléaires.

Nous avons appelé γ-cyclogéraniolènes ceux qui possèdent une double liaison nucléaire et que nous avons ainsi découverts.

(Chimie générale. Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 134. — Modifications apportées à la méthode d'analyse organique élémentaire; par MM. A. WAHL et J. P. SISLEY.

(21.7.1928.)

La méthode d'analyse organique élémentaire telle qu'elle est encore pratiquée, dans la plupart des laboratoires, a été instituée par les grands chimistes du XIXe siècle, Gay-Lussac, Thenard, Liebig et Dumas. Depuis cette époque, d'innombrables modifications ont été proposées dans le but de simplifier ou de rendre plus commode la méthode de combustion.

Il serait fastidieux de citer la longue liste de ces perfectionnements, mais on peut assez facilement se faire une idée de ces tentatives, en remarquant qu'elles s'adressent à des ordres de préoccupations assez différentes. On peut ainsi les classer en un certain nombre de groupes, qui sont les suivants :

1° Amélioration des moyens de chauffage depuis l'emploi du charbon de bois jusqu'au gaz et l'électricité;

2° Remplacement de l'oxyde de cuivre introduit par Gay-Lussac par d'autres oxydes comme PbO^2, MnO^2, oxyde de cérium, etc.;

3° Emploi de catalyseurs de la combustion au sein de l'oxygène comme le platine, l'amiante platinée, le quartz platiné, etc.;

4° Le dosage volumétrique des produits de la combustion;

5° Le procédé d'analyse microchimique;

6° Dans quelques cas on a introduit simultanément les modifications qui rentrent dans plusieurs des groupes de cette classification. C'est ainsi que la combinaison du chauffage électrique avec la combustion dans un courant d'oxygène sous l'influence d'un catalyseur a donné naissance aux méthodes d'analyse dites de

(3) R. Escourrou, *Bull. Soc. chim.* (*loc. cit.*)

Carresco et Plancher (1), Dennstedt (2), Baumert (3), Breteaux et Leroux (4), etc. ;

7° Procédés permettant de doser à la fois le C, l'H et les antres éléments présents tels que N, S, halogènes, etc.

Parmi tous les procédés récemment indiqués, notre attention a été attirée par la publication de Ileslinga (5). Cet auteur a décrit an procédé, qui consiste à brûler les vapeurs de la substance en les faisant passer, en mélange avec de l'air sec, sur du bioxyde de manganèse spécialement préparé pour lui conférer une grande activité. Ce qui nous a surtout séduits dans cette méthode, c'est sa grande rapidité qui permet d'effectuer un dosage en 15 à 25 minutes.

Nous avons pu constater par l'application des données de Ileslinga à quelques dosages, que cette méthode a effectivement l'avantage d'être très rapide. Mais cet avantage est compensé par un inconvénient, c'est l'altération du bioxyde de manganèse lequel doit être fréquemment renouvelé et régénéré, en dehors de l'appareil, et par voie humide. Dans le but de ménager autant que possible ce bioxyde qui se trouve dans le tube, Heslinga n'opère la combustion que sur de très faibles quantités de matière.

Nous avons été amenés à penser que la rapidité du dosage, qualité essentielle, n'était pas due à l'action spécifique de MnO^2 ; mais, qu'il fallait plutôt l'attribuer à la faible quantité de substance brûlée.

Nous nous sommes alors demandé s'il ne serait pas possible d'appliquer ce principe, si simple, à la méthode ordinaire à l'oxyde de cuivre en la modifiant d'une manière convenable. Mais, auparavant, il nous a semblé utile de nous reporter aux mémoires fondamentaux sur cette question, dont la lecture est si instructive et si pleine d'intérêt.

Dans leur travail classique sur le poids atomique du carbone, Dumas et Stas (6) après avoir déterminé la quantité d'acide carbonique formée par la combustion du diamant dans l'oxygène, ont établi la composition de quelques substances organiques. Ils avaient choisi la benzine, la naphtaline, le camphre, l'acide benzoïque, etc. dont la composition exacte était encore indéterminée. Dans ces analyses, le poids de substance brûlée dépassait quelquefois 1 gr., de telle sorte qu'on recueillait jusqu'à 4 gr. de CO^2 et 0gr,9 d'H^2O. Ainsi, dans le cas de la benzine leurs résultats ont été : 1° 0gr,899 de substance ont fourni 3gr,017 de CO^2 et 0gr,619 de H^2O ; 2° 1gr,171 de substance ont donné 3gr,958 de CO^2 et 0gr,821 de H^2O. La combustion était très longue, elle durait de 7 à 8 heures et exigeait une très longue colonne d'oxyde de cuivre incandescent. Si la volatilité de la benzine nécessitait de telles précautions, il n'en était pas de

(1) Carresco et Plancher, *Gazz*, 1906, p. 492.
(2) Dennstedt, *D. ch. G.*, 1905, p. 3730; 1907, p. 3677.
(3) Baumert, *D. ch. G.*, 1907, p. 3475.
(4) Breteaux et Leroux, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 111, p. 15.
(5) Heslinga. *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1924, t. 43, p. 551.
(6) Dumas et Stas, *Ann. Chem. et Phys.* (3), 1841, t. 1, p. 5.

même avec des substances plus fixes ou moins volatiles. Cependant on a conservé aux appareils, même dans ces cas, des dimensions identiques.

D'autre part, les balances utilisées à cette époque ne donnaient que des pesées au milligramme, et il en résultait que la combustion devait porter, nécessairement, sur les quantités de matière de l'ordre du gramme, afin de donner aux dosages une précision suffisante.

Avec l'accroissement de la sensibilité de nos instruments on a pu diminuer le poids de substance nécessaire jusque 0,15 à 0,25 gr. (7), mais il ne paraît pas qu'on ait songé à modifier parallèlement ni les dimensions, ni la construction de l'appareillage de la combustion. Seule la microanalyse est venue apporter une solution nouvelle et rapide. Il faut remarquer cependant qu'elle exige une balance spéciale, un appareillage délicat et une grande expérience de la part de l'opérateur.

Il nous a semblé, pour toutes ces raisons, qu'entre la méthode microanalytique et l'ancienne, il y avait place pour une solution intermédiaire. C'est d'ailleurs en s'appuyant sur des considérations du même ordre que Berl et ses collaborateurs (8) ont imaginé leur méthode d'analyse « semi-microchimique ». Mais dans celle-ci, ils ne suppriment pas les inconvénients de l'emploi de la microbalance puisque les pesées exigent le 1/100 de milligramme.

Nous nous sommes efforcés de ne modifier en rien la technique de l'analyse, telle qu'elle est généralement pratiquée. C'est-à-dire, que nous avons conservé l'oxyde de cuivre, que la combustion se fait en tube ouvert, dans une nacelle en porcelaine avec balayage final par un courant d'oxygène. Les seules modifications résident : 1° dans la combustion d'un minimum de substance compatible avec la précision nécessaire, c'est-à-dire, 80 à 100 milligrammes; 2° réduction des dimensions du tube; 3° modification appropriée de la grille à combustion.

En appliquant ces données dont le détail va suivre, on arrive à diminuer considérablement la durée d'un dosage; en moyenne l'opération elle-même dure 25 à 45 minutes et les résultats en sont connus une heure après avoir commencé.

Appareil. — Les dimensions de la grille doivent être réduites pour s'adapter à la longueur du tube de combustion, qui n'a plus que 60 centimètres.

La construction de la grille a demandé quelques tâtonnements, car il faut comme d'habitude chauffer au rouge la colonne d'oxyde de cuivre avant le début de la combustion de la substance. Mais, comme la grille et le tube sont courts, il est impossible, sans dispositif spécial, d'éviter d'échauffement de la nacelle, par conductibilité, quand on chauffe la colonne d'oxyde de cuivre. Cela d'autant plus qu'une autre cause l'échauffement de la nacelle se manifeste

(7) Fresenius, Analyse quantitative, p. 589, indique 0gr,35 à 0gr,6.

(8) Berl et Burckhardt, *D. ch. G.*, 1925, t. 59, p. 1892. — D. Berl et Winnmaker, *D. ch. G.*, 1928, t. 61, p. 83.

lorsqu'on chauffe la toile de cuivre qui se trouve à l'autre extrémité du tube, après la nacelle.

Nous avons trouvé qu'on arrive à conserver à la nacelle une température suffisamment basse pour éviter la décomposition prématurée de la substance, à condition d'avoir un dispositif de « grille cloisonnée ». Une telle grille est entièrement différente des grilles ordinaires, et la construction à laquelle nous nous sommes arrêtés est la suivante :

Une sorte de cadre, obtenu en assemblant des cornières en fer, est destiné à recevoir trois boîtes en terre réfractaire d'inégale longueur A′B′ et C′. La troisième, qui est la plus longue est percée de deux trous circulaires dans ses extrémités pour laisser passer le tube à combustion ; la première A′ est analogue à la précédente mais moins longue. La deuxième B′ qui s'emboîte dans l'espace compris entre les deux précédents doit être amovible et pour cela ses parois portent une échancrure de la dimension du tube à combustion de telle sorte que cette boite puisse être enlevée ou remise suivant les besoins.

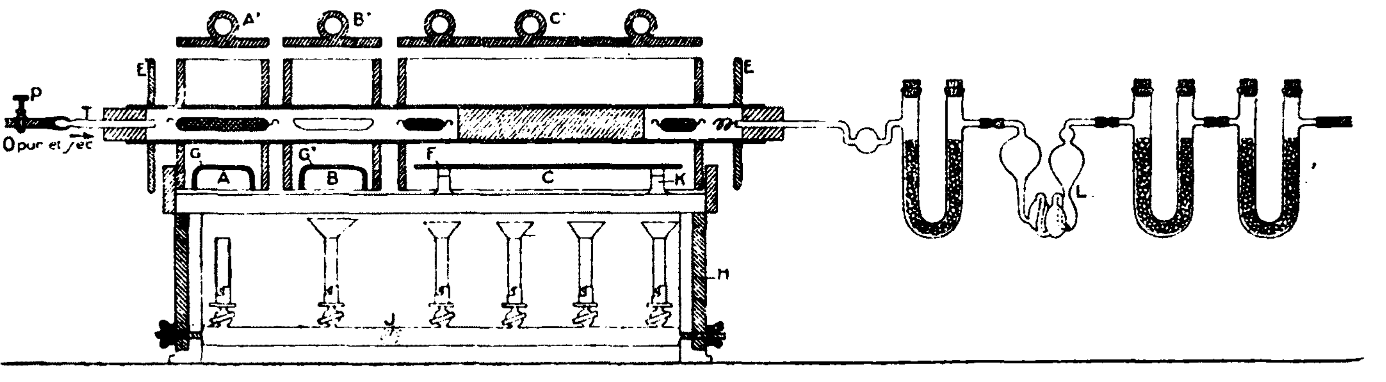
Le chauffage est assuré par une rampe à gaz portant 6 becs dont 4 se trouvent sous la boîte en terre la plus longue ; les deux autres se trouvent sous chacune des deux boîtes.

Mode opératoire. — On prépare le tube comme à l'ordinaire, c.-à-d. qu'on maintient entre deux tampons de toile de cuivre, une colonne d'oxyde de cuivre, dont la longueur correspond à celle de la grande boîte en terre réfractaire. On introduit alors la nacelle contenant la substance puis un tortillon de toile de cuivre.

Le tube est placé sur la grille en l'introduisant par les ouvertures ménagées dans les parois latérales des boîtes en terre. Des petits supports en fer F, K s'emboîtent dans la cornière du bâti en fer de manière à soutenir un morceau de toile métallique C contenant de l'amiante. Cette toile amiantée est destinée à protéger le tube à combustion contre la flamme des Bunsen. Deux supports spéciaux G et G′ maintiennent la toile métallique dans les deux boîtes A et B.

Le tube, étant relié aux absorbeurs tarés, on enlève la boîte intermédiaire B′ et on allume les 4 becs placés sous l'oxyde de cuivre ainsi que celui situé à l'autre extrémité, sous le tortillon de toile, en évitant d'échauffer la partie du tube où se trouve la nacelle avec la substance.

On augmente la température en recouvrant les boîtes par des couvercles en terre percés de deux ouvertures. Quand les parties chauffées sont devenues incandescentes, on met en place la boîte du milieu B′, et on commence à chauffer très lentement la substance. On règle l'incandescence des parties chauffées et on brûle lentement la substance. Comme il y en a peu, la combustion est rapide et dure suivant le cas de 25 à 30 minutes au plus. On termine comme dans les combustions ordinaires en faisant passer un courant d'oxygène sec.


A'
B'
C'
E
E
P
T
O pur et sec
G
A
G'
B
F
C
K
L
H
J

Voici des exemples de quelques résultats obtenus :

Composés contenant C, H, O ; CHN (9) et CHON.

Substance	Poids	Durée	Trouvé		Calculé	
			C	H	C	H
Anthraquinone	0,0855	30'	80,42	3,96	80,75	3,85
—	0,0933	45	80,75	3,94	»	»
Naphtaline	0,0918	35	93,5	6,16	93,75	6,25
Glucose	0,0930	40	40,0	7,0	40,0	6,66
Aniline......................	0,1114	25	77,4	7,7	77,41	7,52
Diphénylamine	0,081	45	84,84	6,85	85,2	6,5
—	0,825	45	85,35	6,82	»	»
Nitronaphtol................	0,101	45	63,3	3,4	63,49	3,74
Nitraniline	0,0956	45	51,69	4,62	52,1	4,35
—	0,0973	45	51,76	4,62	»	»
Crésidine..................	0,0024	40	70,02	7,8	70,07	8,02
Béta-nitro-alphanaphtol ...	0,101	»	63,3	3,4	63,5	3,7

Composés contenant du soufre ou des halogènes.

Dans le cas des composés sulfurés ou halogénés on remplace l'oxyde de cuivre par du chromate de plomb calciné dans le tube à combustion, le reste de l'opération étant effectué comme il vient d'être dit.

(9) Pour les corps azotés on peut mettre, comme il est habituel, un tortillon de cuivre réduit, ou une couche de PbO^2.

TABLEAU

Substance	Poids	Durée	Trouvé		Calculé	
			C	H	C	H
α-Bromo-β-naphtol........	0,0834	55′	54,0	3,2	53,81	3,14
—	0,0862	1h10	54,0	3,53	»	»
—	0,1015	45′	54,19	3,32	»	»
Alcool *p*-chlorobenzylique.	0,0974	40	58,98	5,1	58,95	4,91
Oxychlorodinitrodiphényl-amine..................	0,0950	1h10	64,47	4,18	64,69	4,31
p-Chloro-*o*-nitrophénol....	0,0970	40′	41,61	2,86	41,49	2,3
— —	0,1503	40	41,1	2,59	»	»
Acide sulfanilique.........	0,105	40	41,46	4,39	41,62	4,04
Acide *p*-toluidine-o-sulfonique..................	0,0978	45	44,33	4,94	44,91	4,81
Ponceau crist. sec.........	0,0979	45	47,81	2,68	47,8	2,39
o-Chlorotoluène-sulfonate de soude...............	0,0970	45	36,55	2,63	36,76	2,62

La thiourée est un corps signalé comme particulièrement difficile à analyser Elle nous a donné les résultats suivants.

Thiourée................	0,1389	45′	15,84	5,23	15,79	5,26
—	0,1400	28	16,00	5,47	»	»

Nous avons constaté que les dosages sont plus exacts lorsqu'on brûle la substance dans la nacelle sans y ajouter ni oxyde de cuivre ni chromate de plomb. Voici quelques chiffres obtenus dans ces diverses conditions (Voir le tableau page 1286).

Il apparaît bien que les résultats sont plus exacts quand on ne recouvre pas la substance à brûler placée dans la nacelle. Ce fait paradoxal en apparence a d'ailleurs été signalé par Breteaux et Leroux (10). Ils admettent la formation de charbon qui mélangé à de l'oxyde métallique n'est plus assez perméable pour pouvoir être totalement brûlé lors du passage de l'oxygène. Peut-être faudrait-il, pour éviter cet inconvénient mélanger la substance avec un grand excès d'oxyde de cuivre ou de chromate de plomb bien pulvérisé. Quoiqu'il en soit, nous avons, depuis, opéré toujours en répartissant la substance seule dans le fond de la nacelle en porcelaine.

Précision de la méthode.

Cette méthode qui ne se différencie de la méthode habituelle que par la petite quantité de matière brûlée, donne des résultats

(10) Breteaux et Leroux, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 3, p. 15.

Corps	Durée	Conditions	Trouvé		Calculé	
			C	H	C	H
Aniline	45'	avec CuO	76,1	7,6	77,41	7,52
—	»	—	76,1	7,56	»	»
—	25	sans CuO	77,4	7,7	»	»
Glucose.........	40	avec CuO	39,2	6,6	40,0	6,6
—	40	sans CuO	40,0	7,0	»	»
Diphénylamine..	45	avec CuO	84,8	6,85	85,2	6,5
— ..	»	sans CuO	83,35	6,82	»	»
Thiourée........	30	avec chromate	16,95	5,64	15,8	5,26
—	35	—	16,99	5,27	»	»
—	45	—	16,66	5,47	»	»
—	45	sans chromate	15,84	5,23	»	»
—	30	—	16,00	5,47	»	»

rapides dont la précision dépend de celle de la balance. Il est facile de calculer l'erreur que l'on commet avec une balance donnant des pesées à 2/10 de milligramme près.

Prenons l'exemple de l'authraquinone : 0,0933 de matière ont donné 0,2763 de CO^2 et 0,0331 de H^2O et admettons que l'erreur sur chaque pesée soit de deux dixièmes de milligramme. On aura erreur sur la substance, 2 sur 933 ou 0,21 0/0. L'erreur sur le carbone est de 2 sur 2763 ou 0,072 0/0, mais comme il y a les pesées des deux tubes, on arrive à 0,144 0/0. La teneur en carbone du produit étant de 80,4 0/0 l'erreur est de 0,11, à laquelle s'ajoute 0,21 soit donc une erreur maximum de 0,32 sur le chiffre du carbone. Dans le cas de l'hydrogène elle est de 2 sur 331 ou 0,6 0/0; comme la substance renferme 4 0/0 d'hydrogène l'erreur est de l'ordre de 0,02, par conséquent négligeable. Comme on le voit, il est préférable d'utiliser, si possible une balance sensible au 1/10 de milligramme; les erreurs sont alors réduites de moitié et les écarts entre denx dosages consécutifs seront de l'ordre de 0,3. Ainsi la précision reste encore dans les limites généralement admises.

En résumé. — La méthode que nous venons de décrire présente les caractéristiques suivantes :

1° Elle est très rapide ;

2° La grille spécialement construite est bien moins encombrante que les grilles ordinaires ;

3° Il n'y a besoin que de 6 becs au lieu de 18, d'où économie dans la consommation du gaz ;

4° L'opérateur est beaucoup moins incommodé de ce fait par la chaleur, d'autant plus que l'opération est de courte durée ;

5° Comme la technique ordinaire reste inchangée, il n'y a pas en quelque sorte d'initiation préalable de l'opérateur.

Dans le cas des substances liquides, elles sont pesées dans un tube de verre fermé à une extrémité qu'on couche dans la nacelle. Mais lorsque les substances sont volatiles, c.-à-d. que le point d'ébullition est situé au-dessous de 130-150°, la méthode ne convient pas. Il faudrait opérer très lentement et on perdrait ainsi le bénéfice de la rapidité.

Enfin, il faut remarquer que la même grille peut servir pour les dosages de l'azote, pour lesquels la quantité de matière à brûler est aussi de l'ordre de 80 à 100 milligrammes suivant la richesse de la substance. Il suffit de faire la lecture du volume du gaz dans une éprouvette étroite en s'arrangeant pour que ce volume soit d'environ 5 à 6 centimètres cubes.

(Laboratoire de recherches. Société des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis).

NOTES DE LABORATOIRE

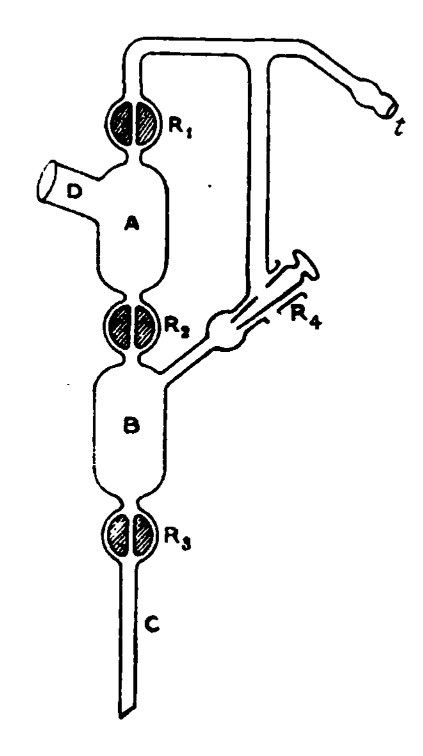
Séparateur pour distillation fractionnée continue sous pression réduite;
par **R. DELABY** et **R. CHARONNAT.**

(28.9.1928.)

L'appareil figuré ci-contre comprend deux capacités A et B (de 60 cc. environ pour l'appareil courant de laboratoire) réunies par un robinet R_2 à voie de 3 mm. de diamètre. Deux robinets identiques R_1 et R_3 sont soudés, l'un à la partie supérieure de la capacité A, l'autre à la partie inférieure de la capacité B. Le réfrigérant ou le tube latéral du ballon à distiller débouche dans la tubulure D (diamètre 25 mm.) du réservoir supérieur. Le second réservoir B communique avec l'ajutage latéral de droite comprenant un tube en T (10 mm. de diamètre) muni d'un robinet creux R_4 permettant la rentrée de l'air; cet ajutage est relié avec A par l'intermédiaire du robinet R_1. Le schéma de l'appareil dispense d'ailleurs des autres détails de construction.

Son fonctionnement est intuitif. L'appareil est mis en communication avec la trompe par le tube *t*, les robinets R_1, R_2 étant ouverts, R_3 et R_4 étant fermés. La première fraction s'écoule en A puis en B. On ferme alors le robinet R_2. Pour recueillir la fraction séparée, il suffit de faire rentrer l'air par une rotation convenable de R_1, puis d'ouvrir R_3 : le liquide passe dans un flacon approprié

par le tube C. Peudant cette opération la distillation s'est continuée et la seconde fraction est recueillie en A. On ferme alors R_3 et ensuite R_1 pour isoler la capacité supérieure A pendant qu'on refera le vide en B. Pour cela, on remet R_4 dans sa position primitive et l'appareil n'est isolé de la trompe que juste pendant le temps nécessaire à cette opération; sitôt le vide obtenu, on ouvre de nouveau R_1, puis R_2 pour faire passer la seconde fraction de A en B, et ainsi de suite.



Dans le cas où l'on ne désire séparer que trois fractions, il est clair qu'il suffit d'adapter sur le tube C un récipient convenable au moyen d'un bon bouchon de caoutchouc. On procède à la distillation tous robinets ouverts, sauf R_4 qui est naturellement fermé. La première fraction vient se réunir dans le récipient; on ferme alors R_3 pour recueillir la seconde fraction en B; on isole enfin A par le robinet R_2 pour y séparer la troisième.

Ce séparateur trapu, résistant (construit en Pyrex), peu encombrant (hauteur totale 36 cm., largeur 19 cm.), nous a déjà rendu bien des services; nous ne l'avons vu décrit dans aucun des traités courants de manipulations et c'est ce qui nous a incités à en donner la description. Il ne présente d'ailleurs aucune originalité, car nous avons constaté dans un catalogue que R. Neveu avait construit un appareil basé sur le même principe, mais qui nous a paru un peu plus fragile : ce dispositif comporte en plus un réfrigérant dans la première capacité, et la seconde (collecteur) est graduée en centimètres cubes.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

LA NEUVIÈME CONFÉRENCE
DE L'UNION INTERNATIONALE DE LA CHIMIE

La neuvième Conférence de l'Uuion Internationale de la Chimie s'est tenue à La Haye, du 18 au 24 juillet, aoua la présidence de M. Ernest COHEN, professeur à l'Université d'Utrecht, président de l'Union.

La Belgique, le Canada, le Danemark, l'Espagne, les Etats-Unis, la France, la Grande-Bretagne, la Grèce, l'Italie, le Japon, la Norvège, les Pays-Bas, la Pologne, la Roumanie, le Royaume des Serbes, Croates et Slovènes, la Suisse et la Tchécoslovaquie y avaient envoyé des délégations.

L'Allemagne, l'Autriche et l'U. R. S. S., bien que ne faisant pas encore partie de l'Union Internationale de la Chimie, avaient été invitées par le Comité local à prendre part aux cérémonies et aux festivités organisées en Hollande à l'occasion de la Conférence. Elles y étaient représentées par des chimistes éminents.

La neuvième conférence de l'Union Internationale de la Chimie comportait, comme les conférences précédentes, des réunions du Conseil, de l'Assemblée générale et de diverses Commissions de l'Union.

An lendemain d'une réception intime des délégués par le Comité local d'organisation, eut lieu, dans la grande salle des Etats Généraux, la séance plénière d'ouverture de la Conférence, en présence de son Excellence SLOTEMAKER DE BRUYNE, ministre du Travail, de l'Industrie et du Commerce, qui y prit la parole, au nom du Gouvernement des Pays-Bas.

M. le Président Ernest COHEN porta à la connaissance des membres de l'assemblée la motion suivante, votée à l'unanimité, le matin même, par le Conseil de l'Union :

« L'Union Internationale de la Chimie est heureuse de saluer les chimistes d'Allemagne, de l'Autriche, de la Hongrie et de l'U.R.S.S. venus en qualités d'hôtes à la Conférence de la Haye.

« Elle espère que les groupements chimiques de ces pays s'organiseront bientôt en vue de leur admission à l'Union. »

An cours de sa première réunion, le Conseil de l'Union avait procédé à l'admission de la Bulgarie. Il avait adopté le rapport du président sur l'état général ainsi que le rapport financier sur les comptes de 1927 et sur les projets de budget de l'exercice en cours et de l'exercice suivant. Ses réunions ultérieures furent consacrées à l'approbation des nouveaux statuts qui avaient été élaborés à la Conférence de Varsovie et à l'examen des propositions de modifi-

cations au règlement présentées par la Commission de Révision.

Les Commissions de l'Union se réunirent les 18, 19 et 20 juillet. Les résultats de leurs travaux se résument ainsi :

I. — *La Commission de Réforme de la Nomenclature de la Chimie inorganique* examine le rapport publié par M. Delépine dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* (4e série), t. **43**, p. 289, 1928, qui contient les décisions et discussions résultant des conférences antérieures (Paris, Washington, Varsovie). Elle demande que tous les journaux importants de chimie portent ces travaux à la connaissance de leurs lecteurs.

La Commission a reçu communication de deux rapports de MM. W. A. Noyes sur le nom de l'élément *Illinium-Florentium* et de M. Crane sur les éléments *Beryllium-Glucinium*, *Columbium-Niobium*. Ces deux rapports et leur traduction française seront envoyés aux différents chimistes qui travaillent sur les éléments nouveaux, et on leur demandera d'exprimer leur opinion en l'appuyant sur la littérature qui s'y rapporte. L'Union profitera de la circonstance pour leur soumettre tous les autres cas où il existe des symboles doubles, ou même des noms doubles. Les réponses devront être adressées à M. W. R. Jorissen qui les communiquera à la Commission spéciale.

II. — *La Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie organique* examine le rapport de son Comité de travail et l'adopte après l'avoir amendé. Toutefois, une petite majorité de ses membres se déclare pour le maintien de la nomenclature de Genève quant aux acides et vote contre la règle 29.

La Commission émet le vœu que le rapport de son Comité de travail soit publié dans tous les périodiques chimiques.

La Commission propose au Conseil que le vote final sur ce rapport ait lieu dans deux ans, à la prochaine Conférence de l'Union.

Les chimistes qui auront des observations à présenter sur les règles établies par le Comité de travail pourront les adresser au Secrétaire général de l'Union.

III. — *La Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie biologique* propose les suggestions suivantes pour la classification des lipides :

Les *lipides* sont divisés en *lipides ternaires* et en *lipides complexes*. Les lipides ternaires sont des lipides ne renfermant ni phosphore, ni azote.

Les lipides complexes sont ceux qui renferment du phosphore ou du phosphore et de l'azote.

Lipides ternaires. — Les lipides ternaires sont divisés en :

1° *Glycérides*, lipides dont l'alcool est le glycérol ;

2° *Cérides*, lipides formés par l'union d'alcools supérieurs monovalents et d'acides gras de poids moléculaire en général élevé ;

3° *Stérides*, lipides dans lesquels l'alcool est un stérol;
4° *Etholides*, lipides formés par des acides-alcools, dont la fonction acide d'une molécule éthérifie la fonction alcool d'une autre molécule.

LIPIDES COMPLEXES. — Le terme « phosphatides » est supprimé. Il est remplacé par ceux de « phospho-lipides « et de « phospho-amino-lipides ».

Les *phospho-lipides* sont les lipides qui renferment du phosphore (sous la forme de reste phosphorique).

Les *phospho-amino-lipides* sont les lipides qui renferment à la fois du phosphore (sous la forme de reste phosphorique) et de l'azote (sous la forme de reste aminé).

On subdivise les phospho-amino-lipides en :

1° *Glycéro-phospho-amino-lipides* dont l'alcool est le glycérol, les céphalines et les lécithines ;
2° *Sphyngo-phospho-amino-lipides*, dont l'alcool est la sphyngosine (sphyngomyéline).

Les *cérébrosides*, ne possédant pas la fonction d'ester, ne sont pas des lipides; ce sont des hétérosides.

Le mot *lipoïde* ne doit pas être employé comme substantif ayant un sens chimique; on pourra s'en servir comme d'un adjectif ayant une signification physique. Mais il serait alors préférable de le remplacer par le mot *lipoïdique*.

Les termes proposés par la Commission de Nomenclature de Chimie biologique ayant la désinence *ide* (au singulier) pourront être employés, selon les pays, avec ou sans *e* final.

Le programme des études que la Commission entreprendra pour la prochaine Conférence portera sur la nomenclature des *ases*.

IV. — *La Commission de Documentation* examine le rapport soumis par MM. Alingh PRINS, DONKER DUYVIS et W. R. JORISSEN au nom du « Chemische Raad van Nederland ».

La Commission de Documentation émet le vœu que l'Office international de Chimie provoque la réunion à Paris d'une Conférence d'experts de toutes les nations en vue d'étudier, dans un but d'intérêt général, l'organisation internationale de la documentation chimique et d'établir une coopération entre les organismes existants ou à créer dans les divers pays.

La Commission émet également le vœu que l'Office international de Chimie prenne l'initiative d'établir et de distribuer une liste complète des publications périodiques, anciennes et nouvelles, publiées dans les divers pays et intéressant la documentation chimique.

V. — *La Commission des Etalons physico-chimiques* félicite le Bureau international des Etalons physico-chimiques de l'œuvre accomplie et des résultats obtenus au cours de l'exercice écoulé et approuva le rapport de son Secrétaire ainsi que les comptes de l'exercice 1927.

VI. — *La Commission de Chimie analytique* adopte, dans son intégralité, le rapport général présenté par son président M. Kling, et le charge d'élaborer un programme qu'il soumettra à ses membres dans les quelques mois qui suivront.

VII. — *La Commission des Données thermochimiques* présente les résolutions suivantes :

a) Recalculation des données thermochimiques :

Les essais tentés en vue de ramener les données thermochimiques à l'étalon thermochimique adopté par la Commission des Données thermochimiques de l'Union peuvent être ramenés à deux groupes de données : celui des auteurs qui ont pu fournir les renseignements désirables concernant leurs méthodes de calibrage ou de travail, et celui pour lequel ces renseignements font défaut.

Actuellement, la recalculation de la chaleur de combustion a porté sur les données de Lemoult, Zubow, Valeur, Richards, Swarts. Sauf celles de M. Lemoult, toutes appartiennent au premier groupe. La Commission émet le vœu que, dans les recueils de constantes, les données corrigées avec l'assentiment de l'auteur soient publiées en même temps que les données originales.

En ce qui concerne les données de Lemoult, la Commission estime qu'il est actuellement impossible, à cause du manque d'homogénéité, de les soumettre à une révision systématique.

Le mémoire joint au rapport de M. Swietoslawski et intitulé : « Etudes sur l'homogénéité des données thermochimiques et sur les coefficients de correction relatifs à ces données » avait pour but de faciliter la tâche de ceux qui s'occuperont de la concordance des constantes obtenues à l'aide de la bombe calorimétrique ;

b) Définition de la chaleur de combustion de l'étalon thermochimique :

La valeur 6319 cal. 15°, acceptée actuellement pour la chaleur de combustion de l'acide benzoïque, correspond à la chaleur isothermique de combustion de 1 gr. d'acide benzoïque, pesé dans le vide et brûlé à 20° C. Pour les expériences exécutées à une autre température la Commission propose de se servir des données suivantes :

0°.....	6323,3 cal. 15°	18°.....	6319,4 cal. 15°
15°.....	6320,1 —	19°.....	6319,2 —
16°.....	6319,9 —	20°.....	6319,0 —
17°.....	6319,6 —	21°.....	6318,8 —

c) Instructions jointes aux échantillons de l'étalon thermochimique :

La Commission des Données thermochimiques demande aux institutions et aux maisons de commerce fournissant l'acide benzoïque destiné aux usages calorimétriques de ne pas joindre à la substance livrée des instructions qui seraient en désaccord avec les décisions de la Commission ;

d) Définition de la constante de l'équilibre chimique :

La Commission des Données thermochimiques, la Commission des Etalons physico-chimiques et la Commission des Tables de Constantes émettent, d'un commun accord, le vœu que les auteurs expriment la constante de l'équilibre chimique, en fonction des concentrations absolues, uniquement par la formule :

$$K = \frac{(B_1)^{n_1}(B_2)^{n_2}}{(A_1)^{m_1}(A_2)^{m_2}}$$

correspondant à la réaction :

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 \ \ldots \ \rightleftarrows \ n_1 B_1 + n_2 B_2 \ \ldots$$

c'est-à-dire que le numérateur de l'expression de la constante doit contenir les termes relatifs aux concentrations des produits de la réaction. La même règle doit être appliquée pour l'expression de la constante de l'équilibre en fonction des pressions partielles, etc.

VIII. — *La Commission des Tables annuelles de Constantes* approuve le rapport présenté par la Commission permanente du Comité international des Tables annuelles de Constantes pour l'année 1927.

Elle adresse ses remerciements à l'« International Education Board » ainsi qu'aux organisations industrielles dont l'intervention a permis au Comité de réunir les sommes nécessaires pour la liquidation du passé.

Elle estime extrêmement désirable que les conventions actuellement soumises aux divers pays par les soins de l'Institut International de Coopération iutellectuelle aboutissent aussi rapidement que possible et donnent ainsi au Comité international des Tables annuelles les garanties qui lui sont nécessaires pour poursuivre en toute sécurité ses travaux.

Elle considère, en outre, qu'une organisation comme celle du Comité doit pouvoir faire face aux dépenses imprévues que peut entraîner le développement continu de la recherche scientifique, et que le Comité doit posséder un fonds de roulement (working balance) dont l'importance ne doit pas être inférieure à la somme annuellement nécessaire pour assurer le fonctionnement du Comité. Il est demandé par suite aux Gouvernements, aux organisations industrielles et scientifiques des divers pays de participer dans la plus large mesure possible, à l'établissement du fonds de roulement prévu.

Elle demande à l'Union de charger le Comité International des Tables annuelles d'étudier comment on pourrait remédier au manque fréquent d'homogénéité dans les définitions et dans les méthodes de mesure et comment, par une coopération effective des laboratoires des divers pays, on pourrait combler les nombreuses

lacunes que l'on constata en ce qui concerne les constantes des éléments on des combinaisons même les plus usuelles.

IX. — *La Commission des Combustibles solides* estime que les quatre épreuves pour le dosage de l'eau d'interposition dans les charbons ayant fait l'objet d'une enquête de la part de ses membres, doivent être classées, au point de vue de leur valeur pratique respective, dans l'ordre suivant :

1° Dessiccation pendant un quart d'heure à 105-110° C ;
2° Dessiccation dans un courant d'azote ;
3° Distillation avec du xylène;
4° Pesée directe de l'eau dans des tubes tarés à chlorure calcique.

Eu égard aux inconvénients que présentent les deux derniers procédés, la Commission décide qu'il n'y a pas lieu de les retenir. Elle donne sa préférence au premier procédé et demande qu'avec son concours, des essais d'application soient poursuivis dans chaque pays, sur le plus grand nombre possible de charbons, y compris les lignites. Elle propose de comparer les résultats obtenus, à la suite de ses essais, avec ceux fournis par le procédé de dessiccation dans un courant d'azote soigneusement purifié.

X. — *La Commission des combustibles liquides* décide d'adopter la classification proposée par M. Gané (produits du pétrole), en apportant quelques légères modifications aux limites proposées.

Ces modifications sont les suivantes :

Essences. — Limite supérieure de distillation : 225° au lieu de 200°.

Huiles lampantes. — Limite inférieure du point d'inflammabilité 25° au lieu de 23°.

Résidus combustibles. — Limite inférieure du point d'inflammabilité 50° au lieu de 60°.

Une classification sera établie d'après le même principe par M. Mora pour les huiles de houille.

Après examen du tableau établi par MM. Gané et Mora pour la comparaison des méthodes d'analyse utilisées dans divers pays, la Commission décide d'adopter les méthodes suivantes universellement employées :

Densité : aréomètre, picnomètre, balance de Mohr-Westphal ;
Natrontest : dosage avec HCl :
Acidité minérale : potasse et méthyl-orange;
Pouvoir calorifique : bombe de Berthelot;
Point de fusion : méthode du tube à essai ;
Dosage des cendres : procédé au creuset ;
Saponification : potasse alcoolique (Erlenmeyer).

Les détails d'exécution de ces analyses seront présentés par le président et le secrétaire à la prochaine Conférence après en avoir donné connaissance aux divers délégués.

En ce qui concerne les caractéristiques physiques pour lesquelles

il existe des différences sensibles entre les méthodes d'analyse employées dans les divers pays, il a été décidé qu'une étude sera entreprise par les délégués des pays représentés à la Commission pour déterminer les méthodes standard de l'Union Internationale de la Chimie pure et appliquée.

La Commission s'est mise d'accord pour décider que, ce choix une fois fait, chaque pays restera libre d'employer la méthode qui lui conviendra ; il devra seulement établir et présenter à la Commission un tableau ou une formule de correspondance entre la méthode de l'Union internationale et sa propre méthode.

L'étude des différentes propriétés sera effectuée conformément au tableau suivant :

Espagne	Inflammabilité...	MM.	MOHA.
	Teneur eu eau...		BERMEJO.
France	Distillation......		DUPONT.
	Viscosité........		PINEAU.
			BIHOREAU.
Royaume des Serbes, Croates et Slovènes.	Point do fusion..	Mlle	DJORITCH.
Hollande	Asphalte dur....	MM.	VERVER.
Italie	Teneur en soufre.		GARELLI.

L'étude des caractéristiques restantes : couleur, degré de raffinage, point de fusion, sera répartie par les soins du président et du secrétaire.

XI. — *La Commission des Produits céramiques* a pris connaissance de la marche des travaux sur l'analyse chimique rationnelle et sur les méthodes générales servant à caractériser les argiles, poursuivies par les quatre laboratoires qui ont bien voulu, pour le moment, se charger de les exécuter.

XII. — *La Commission de Bromatologie* s'est mise d'accord sur les points suivants :

Le Conseil de l'Union internationale de la Chimie pure et appliquée est prié de recommander aux chimistes de tous les pays, en ce qui concerne la détermination de l'indicc d'iode :

De supprimer la méthode de Hübl, à cause de ses nombreux inconvénients ;

D'employer de préférence, et surtout en cas de contestation judiciaire et comme méthode officielle, la méthode de Wijs. Celle de Hanus n'a pas d'avantages appréciables sur la méthode précédente, tandis que la méthode de Winkler, étant moins dispendieuse et un peu plus rapide, peut être employée comme méthode auxiliaire et méthode de triage, bien qu'elle présente un danger plus grand de substitution par le brome libre.

Le Conseil est prié d'appeler l'attention des chimistes sur les faits suivants :

Qu'il y a une erreur dans les vieilles éditions de Lewkowitsch « Oils, Fats and Waxes », répétée dans la traduction française de Bontoux, concernant la proportion de trichlorure d'iode et d'iode;

Que la méthode pour la préparation du liquide de Wijs et de sa manipulation est la suivante :

On dissout 9 gr. de trichlorure d'iode dans un litre d'acide acétique glacial, ou dans un mélange de 700 cm³ d'acide acétique glacial et de 300 cm³ de tétrachlorure de carbone et on en détermine la concentration de la manière décrite plus loin. Ensuite on ajoute 10 gr. d'iode pulvérisé et on agite pour le faire dissoudre, jusqu'à ce que la teneur en halogène déterminée de la même manière atteigne une fois et demie celle de la première détermination.

On filtre alors et, si on le désire, on peut diluer avec l'acide acétique jusqu'à ce que 5 cm³ équivalent exactement à 10 cm³ d'hyposulfite (thiosulfate) 1/10 *n*.

On détermine l'halogène comme suit : on prend exactement 5 cm³ de la liqueur, on ajoute 5 cm³ d'une solution de KI (1/10 *n*) et 30 cm³ d'eau et on titre avec de l'hyposulfite (thiosulfate) 1/10 *n* et de l'amidon comme indicateur.

L'acide acétique glacial à 99 0/0 et le tétrachlorure doivent être rigoureusement exempts de matières oxydables. On les contrôle en agitant 1 ou 2 cm³ d'acide ou du tétrachlorure avec un peu d'acide sulfurique concentré et une goutte de solution concentrée de bichromate de potasse. Il n'y aura aucune coloration verte.

L'essai se fait de la manière suivante. On dissout la quantité nécessaire de l'huile ou de la graisse dans environ 5 cm³ de tétrachlorure de carbone, on ajoute 25 cm³ de la liqueur de Wijs. Après mélange, on laisse en repos à l'abri de la lumière directe du soleil pendant une heure pour les graisses et les huiles non siccatives et pendant deux heures pour les graisses et les huiles siccatives. On ajoute alors 10 cm³ de solution de KI (1/10) et 100 cm³ d'eau et on titre avec de l'hyposulfite (thiosulfate) 1/10 *n*.

Le coefficient de dilatation par la chaleur du liquide étant très grand (0,001 15), on doit veiller à prendre les 25 cm³ pour l'essai à blanc et pour l'essai même, à la même température.

XIII. — *La Commission de la Propriété scientifique et industrielle* demande que le titre « Propriété Scientifique » soit modifié et remplacé par celui du « Droit des Savants sur leurs Inventions et Découvertes scientifiques ».

Après avoir entendu l'exposé de son président sur l'initiative heureuse de la Société des Nations d'avoir provoqué une réunion d'experts destinée à établir une convention internationale relative à la Propriété Scientifique, elle estime que la question doit rester à l'ordre du jour des travaux de l'Union, mais que, provisoirement, la solution d'une récompense équitable n'est pas encore trouvée.

En matière de propriété industrielle, la Commission considère qu'il est souhaitable de centraliser l'examen préalable quant à la

nouveauté de l'invention et de confier cet examen à l'un des offices existants, qui serait transformé en un office international.

La Commission émet le vœu qu'un accord international intervienne afin de laisser aux inventeurs un certain laps de temps pour déposer leur demande de brevet même après la publication de leurs travaux.

Toutes ces propositions des Commissions ont été approuvées par le Conseil de l'Union qui a adopté également, dans sa dernière réunion, les nouveaux statuts et le nouveau règlement de l'Union.

XIV. — *La Commission d'Hygiène industrielle* examine les rapports qu'elle avait reçus sur les mesures de protection collectives et individuelles contre les accidents afférents à l'industrie des matières colorantes.

Ces rapports seront adressés par l'Union au Bureau International du Travail à Genève. Il sera signalé à cet organisme que les mesures proposées doivent figurer dans les règlements intérieurs d'usines, mais ne doivent pas être incorporées dans la législation industrielle.

La Commission met à l'ordre du jour de sa prochaine réunion les questions suivantes :

Protection contre les faibles concentrations de vapeurs nitreuses;

Protection de la végétation contre l'anhydride sulfureux;

Toxicité du phtalate d'éthyle employé comme dénaturant de l'alcool;

Mesures de précaution à prescrire dans la fabrication du plomb-tétraéthyle;

Influence de la composition de l'essence pour moteurs sur la quantité d'oxyde de carbone dans les gaz d'échappement.

Conformément aux statuts, le Conseil avait à procéder à l'élection de son bureau.

Furent élus par acclamations :

Président : M. E. Biilmann (Danemark).

Vice-Présidents : MM. de Artigas (Espagne) ;
A. Béhal (France);
E. Boedtker (Norvège);
E. Mond (Grande-Bretagne);
N. Parravano (Italie);
Ch. L. Reese (États-Unis) ;
J. Sakuraï (Japon);
W. Swietoslawski (Pologne).

Secrétaire général : M. Jean Gérard (France).

Le Bureau comprend, en outre, les *trois présidents sortants :*

MM. Charles Moureu;
Sir William Pope;
Ernest Cohen.

Le Conseil nomma ensuite les membres du Comité scientifique, de la Commission des Finances et de la Commission des Congrès, et décida de demander aux organismes adhérents dé désigner leurs représentants auprès des autres commissions de l'Union.

Le Conseil avait enfin à choisir le siège de la dixième conférence de l'Union qui, d'après les nouveaux statuts, ne doit se réunir que dans deux ans. La Belgique renouvela la proposition qu'elle avait présentée les années précédentes. Ses délégués déposèrent sur le Bureau cette motion :

« Le Comité d'Organisation des Congrès Scientifiques qui se réuniront à l'occasion de l'Exposition Internationale des Sciences et de l'Industrie invite l'Union à tenir sa Conférence de 1930 à Liége.

« Il souhaite qu'à cette époque l'adhésion de toutes les nations assure à cette conférence la collaboration des chimistes du monde entier. »

Le geste de la délégation belge fut sympathiquement apprécié et le Conseil décida de réunir à Liége la dixième Conférence de l'Union.

Il chargea l'Espagne d'organiser, en 1932, le premier Congrès de Chimie pure et appliquée.

L'Assemblée générale qui clôtura les travaux de la conférence prit connaissance des décisions du Conseil et approuva les nouveaux statuts et le nouveau réglement de l'Union.

Les travaux de la Conférence furent complétés par l'audition et la discussion de deux communications scientifiques :

The trend of thought in modern colloïd chemistry (Les tendances actuelles de la chimie des colloïdes), par le professeur Kruyt.

Zur Kenntnis hochgliedriger Ringe (Étude des composés cycliques complexes), par le professeur Ruzicka.

Le Gouvernement Néerlandais tint à marquer l'intérêt qu'il prenait aux travaux de la conférence en recevant les délégués au " Ridderzaal ".

Après la clôture de la Conférence, les délégations assistèrent à un banquet offert par le Comité d'Organisation au Kurhaus de Scheveningue, sous la présidence de S. Exc. J. R. Slotemaker de Bruyne, ministre du Travail, du Commerce et de l'Industrie.

Le Comité local d'Organisation avait préparé pour les délégations une série d'excursions intéressantes.

Celles-ci débutèrent par une promenade à Wassenaar où, dans le cadre ravissant de leur résidence de Wiltzanck, M. et Mme S. Van den Bergh offrirent un thé aux membres de la Conférence.

Le lendemain, les délégués visitèrent la ville et le port de Rotterdam. Ils y reçurent une réception chaleureuse de la municipalité et des autorités.

Les excursions continuèrent les jours suivants par une visite du polder du lac de Haarlem et des travaux de barrage et d'assèchement du Zuyderzee. Les membres de la Conférence purent se

rendre compte des résultats qu'il est possible d'attendre d'une œuvre prodigieuse qui va permettre de récupérer 225.000 hectares de terres, soit environ 10 0/0 de la superficie cultivable des Pays-Bas.

Le Comité d'Organisation avait préparé, pour terminer, une excursion à Amsterdam. Les délégués y furent accueillis par la section locale de la Société Chimique néerlandaise qui leur offrit un lunch. Ils visitèrent notamment l'Institut Colonial dont le musée est l'un des plus remarquables du monde, et furent reçus à la Bourse par la municipalité.

Tous les délégués conserveront le souvenir des délicates attentions dont ils furent entourés, d'une façon constante, par le Comité local d'organisation pendant leur séjour en Hollande.

La neuvième Conférence de l'Union Internationale de la Chimie lui doit son succès, en particulier à son président, M. J. Alingh Prins; à son vice-président M. G. L. Voerman; à son secrétaire général, M. W. Meijer, ainsi qu'au Comité de Dames présidé par Mme Ernest Cohen, qui avait préparé, pour les familles des délégués, un programme particulièrement intéressant.

Jean Gérard.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 NOVEMBRE 1928.

Présidence de M. Delange, *vice-président.*

Sont proposés pour être membres titulaires :

M. Darmois, professeur à la Sorbonne, présenté par MM. Marquis et Fourneau.

M. Pierre Boischot, ingénieur I. N. A., directeur du Jardin d'essais des plantes à parfum, à Grasse, présenté par M. Laloue et Marquis.

M. Pierre Poulenc, licencié ès sciences, 91, rue de Sèvres, Paris, présenté par MM. Delépine et Fourneau.

M. Haskelberg, Laboratoire de Chimie organique, 1, rue Victor-Cousin, Paris, présenté par M. Blaise et Mlle Montagne.

M. Boyer, chimiste de la Société financière française et coloniale, 51, rue d'Anjou, Paris, présenté par MM. Fourneau et Delange.

M. Benssion Rothstein, 16, cours Léopold, Nancy, présenté par MM. L. Palfray et S. Sabetay.

M. Louis Desvignes, ingénieur-chimiste, chimiste principal des Poudres, avenue d'Orange, à Sorgues (Vaucluse), présenté par MM. J. F. Durand et J. Campredon.

M. Ligor Bey, professeur de Chimie organique à l'Université de Stamboul, présenté par MM. Faillebin et Marquis.

M. Pierre Colnot, préparateur à l'Institut Chimique de Nancy, 23, rue d'Alsace, à Varangéville (Meurthe-et-Moselle);

M. René Humeau, préparateur à l'Institut Chimique de Nancy, 1, rue Grandville, à Nancy,

présentés par MM. Cornubert et Fourneau.

M. Paul Schnorf, ingénieur-chimiste, à Uetikon (Suisse), présenté par MM. Georges Thesmar et Alfred Lantz.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Cours de Chimie organique, de Fr. Swarts (*Editeur :* J. Hermann, Paris).

La Chimie d'hier et d'aujourd'hui, de A. Kirrmann (*Editeur :* Gauthier-Villars et Cie, Paris).

Cours de Chimie, t. II, de M. Boll et G. Allard (*Editeur :* Dunod, Paris).

Traité de Chimie colloïdale, de R. H. Bogue, traduction de J. Barbaudy (*Editeur :* Hermann et Cie, Paris). *Jac. Berzelius Brev.*, t. V.

Aluminium compounds in Food, de E. E. SMITH (*Editeur :* Paul B. Hoeber, New-York).

Un pli cacheté (n° 492) a été déposé par M. Charles MARSCHALK à la date du 26 septembre 1928.

Un pli cacheté (n° 493) a été déposé par M. Philippe MALVEZIN à la date du 25 octobre 1928.

Un pli cacheté (n° 494) a été déposé par M. DELÉPINE à la date du 24 septembre 1928.

M. S. SABETAY expose ce qui suit :

Nouvelle méthode pour la préparation du styrolène. Application à l'identification de l'alcool phényléthylique primaire.

Par distillation de l'alcool phényléthylique primaire sur la potasse anhydre on obtient avec un rendement presque quantitatif du styrolène. Le fait que d'autres alcools apparentés (alcool *p*-méthylphényléthylique, etc.) se déshydratent avec la même facilité en donnant des styrolènes correspondants, montre qu'on est en présence d'une méthode générale.

La réaction décrite est caractéristique du groupement — C^6H^4. CH^2CH^2OH. On pourrait l'expliquer par la facilité avec laquelle se forme une double liaison contiguë au noyau benzénique, par suite de l'influence du radical phényle sur la mobilité de l'atome H voisin.

La déshydratation sélective de l'alcool phényléthylique au moyen de la potasse peut servir pour l'identification de cet alcool, le styrolène résultant pouvant être à son tour identifié à l'état de dibromure.

Sur quelques formals mixtes.

MM. S. SABETAY et P. SCHVING ont observé que, tandis que les éthers carboniques $CO<^{OR}_{OR'}$ sont peu stables en milieu alcalin, les acétals mixtes de l'aldéhyde formique (les soi-disant formais) $CH^2<^{OR}_{OR'}$ sont assez stables en présence des alcalis et par conséquent utilisables industriellement en milieu alcalin. L'étude d'un grand nombre de formais mixtes ou symétriques a montré qu'on peut rencontrer dans cette classe de corps des odeurs assez intéressantes. La préparation des formais s'effectue par traitement des chlorométhylines $ROCH^2Cl$ par les dérivés sodés des alcools et dans quelques cas par chauffage avec les alcools à chaud. Un mémoire détaillé paraîtra dans le *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 135. — Recherches sur les transformations du soufre liquide ;

par Paul MONDAIN MONVAL et Paul SCHNEIDER.

(23.10.1928.)

Dans l'étude des propriétés physiques du soufre, si riche en faits intéressants, l'un des phénomènes les plus remarquables que provoquent ses multiples transformations est l'accroissement considérable de viscosité éprouvé par le soufre liquide lorsqu'on le chauffe au delà de 160°. Au-dessous de cette température, le soufre est un liquide jaune clair et fluide. Au-dessus, c'est une substance d'une consistance de colle forte et présentant une couleur rougeâtre d'autant plus foncée que la température est plus élevée. C'est cette énorme variation de la viscosité qui a le plus sollicité l'attention des chercheurs et que l'on attribue d'une façon unanime à une modification interne subie par le soufre, à une transformation allotropique. Mais l'accord est loin d'être aussi complet en ce qui concerne les modalités de cette transformation. Un grand nombre d'auteurs, s'appuyant sur la formation progressive et continue de soufre insoluble dans le sulfure de carbone à mesure que la température de trempe s'élève davantage, envisagent la transformation du soufre comme devant s'effectuer dans an intervalle très important de température ; cette transformation commençant dès le point de fusion du soufre et se continuant sans jamais être complète jusqu'à la température d'ébullition. Des recherches calorimétriques (1) nous ayant révélé qu'à la température d'apparition de la viscosité correspondait une discontinuité très marquée des chaleurs de refroidissement, nous avons été amenés à penser que la transformation du soufre liquide en soufre visqueux s'effectuait au contraire dans uu intervalle très restreint de température.

D'autres recherches expérimentales nous ont paru nécessaires pour serrer le phénomène de plus près et essayer sur lui les moyens d'action qui se sont révélés efficaces pour déplacer les transformations allotropiques plus courantes. Dans ce but, nous avons songé à étudier la variation des propriétés physiques du soufre liquide en fonction de la température et notre choix s'est porté sur une grandeur physique importante, très sensible et qui n'avait pas été étudiée jusqu'à présent : l'indice de réfraction.

Si l'on en excepte ces dernières années, les déterminations d'indices de corps liquides aux températures supérieures à 100° ne sont guère nombreuses, vu les difficultés rencontrées dans les

(1) P. MONDAIN MONVAL, *Bull. Soc. chim.* (4), 1926, t. 39, p. 1349.

mesures. Aussi n'existe-t-il dans la littérature aucune détermination de l'indice de réfraction du soufre visqueux. Pour le soufre liquide, on trouve une indication dans un travail de Becquerel (2). Ce savant n'a d'ailleurs effectué que deux déterminations dans des conditions rudimentaires. Il plaçait sans précaution particulière sur la plate-forme d'un goniomètre un prisme de verre creux rempli de soufre liquide, à une température probablement voisine de 130° et la mesure de l'indice faite dans ces conditions donnait pour la raie du sodium $n_D = 1,89$. Une deuxième mesure faite dans les mêmes conditions avec du soufre commençant à cristalliser, lui a donné $n_D = 1,929$. Si peu précises qu'eussent été ces mesures, elles ne laissaient pas de nous donner des renseignements intéressants pour la pratique de nos déterminations, en nous indiquant la très forte réfringence du soufre liquide et son sens de variation en fonction de la température.

Nous avons utilisé pour nos déterminations d'indices un prisme creux constitué par des glaces de verre à faces parallèles collées au moyen de silicate de sodium et d'amiante en poudre, fortement serrées dans un cadre de laiton et disposées de telle sorte que l'angle utile de ce prisme soit de 19°11′. Ce prisme était rempli de soufre liquide et on en mesurait l'indice par la méthode classique du minimum de déviation en utilisant un goniomètre susceptible de donner la minute. Ce prisme était placé dans un thermostat entièrement clos, sorte de chambre calorifugée de toutes parts avec de l'amiante, sauf en deux endroits où elle était pourvue de deux regards en glace à faces bien parallèles, ce dont nous nous sommes assurés par une expérience préalable exécutée à blanc. Le soufre utilisé, cristallisé du sulfure de carbone, était fondu dans le prisme lui-même. Celui-ci, en position d'expérience, était placé entre les deux regards du thermostat qui donnaient ainsi passage au rayon incident et au rayon émergent. Ce thermostat parallélipipédique (20 cm. × 15 cm. × 15 cm.) était chauffé par l'intérieur au moyen d'un courant électrique continu de l'ordre de 1,5 ampère traversant des résistances en fil de nichrome convenablement placées et abritées d'écrans pour éviter des surchauffes locales. Un régulateur de température à mercure, sorte de gros thermomètre dont la colonne mercurielle venait en s'élevant fermer le circuit d'un relai qui diminuait l'intensité du courant de chauffe, était placé à côté du prisme. Grâce à ce régulateur, on pouvait maintenir la température constante à un demi-degré près pendant la durée de chaque mesure. Cette durée était de trois quarts d'heure au voisinage de la température de transformation. Le réservoir d'un thermomètre plongeait dans le soufre liquide. Sa tige dépassait à l'extérieur et permettait grâce à des oscillations de faible amplitude une agitation très satisfaisante du soufre. Le thermostat reposait sur la plate-forme du goniomètre et la mesure de l'indice de réfraction pouvait être effectuée à la façon habituelle. Nous avons utilisé pour nos déterminations la lumière jaune du sodium qui traverse fort bien le soufre liquide et le soufre visqueux sans subir une absorption trop

(2) BECQUEREL, *Ann. chim. phys.* (5), 1877, t. 12, p. 1.

considérable. Tous calculs faits, la variation d'indice de l'air contenu dans le thermostat traversé par les rayons incident et réfracté et formant en somme, deux prismes d'air accolés au prisme de sonfre, n'affectait pas la 4e décimale de l'indice du soufre ponr pour lequel, d'autre part, la méthode et le goniomètre employés ne permettent de garantir que la 3e décimale.

Pour passer d'une température à une autre, on modifiait simplemen au moyen d'un rhéostat le courant de chauffe, réglait le régulateur pour la nouvelle température, agitait le soufre de temps en temps et attendait que l'équilibre de température se soit établi. On laissait alors s'écouler avant d'effectuer la mesure d'indice une demi-heure ou même trois quarts d'heure au voisinage de la température de transformation, afin de laisser aux équilibres internes le temps de s'établir. Ainsi que nous avons pu nous en rendre compte en effectuant des mesures d'indice au bout d'un quart d'heure, ce délai était très largement suffisant, l'indice restant constant à partir de ce moment. Aussi pour les températures inférieures à 150°, effectuyions-nous les mesures au bout de 20 à 25 minutes, alors qu'au voisinage de 160° et au-dessus jusqu'à 200°, nous attendions auparavant près de 45 minutes. On ne s'étonnera pas, dans ces conditions, que la détermination des 13 points de la courbe donnée plus loin nous ait demandé, sans le moindre arrêt, une journée entière.

Grâce à la constance de température du soufre, les mesures n'ont présenté aucune difficulté particulière. L'image de la fente du collimateur était parfaitement nette même dans le cas du soufre visqueux, alors qu'un manque d'homogénéité dans la masse de soufre aurait occasionné immanquablement un certain flou sur les bords de cette fente. Mais entre les deux températures de 159° et 165°, nous avons justement observé ce flou qui a rendu toute mesure exacte impossible, quelque soin que nous ayons pris pour le faire disparaître, en agitant et en laissant longtemps le soufre à température fixe. De ce phénomène, qui accuse évidemment une transformation du soufre, nous donnerons plus loin une interprétation. A partir de 164°, les mesures redeviennent très faciles et l'image de la fente parfaitement nette.

En notant à chaque température l'angle correspondant à la déviation minima et connaissant la valeur de l'angle du prisme nous avions toutes les données nécessaires au calcul de l'indice de réfraction. Le tableau suivant groupe les valeurs obtenues, valeurs relatives à la raie du sodium.

$t°$	125°	130°	135°	140°	151°	159°	165°
n_D	$1,917_0$	$1,915_5$	$1,912_1$	$1,909_5$	$1,906_9$	$1,906_0$	$1,915_2$
$t°$	170°	175°	180°	185°	190°	197°	
n_D	$1,918_1$	$1,920_6$	$1,923_0$	$1,924_2$	$1,925_5$	$1,926_7$	

Au moyen de ces données nous avons tracé la courbe des

variations de l'indice de réfraction du soufre liquide en fonction de la température (*fig.* 1) en portant en ordonnées les indices et en abscisses les températures. Cette courbe met en évidence une remarquable discontinuité à la température de 160° qui correspond justement comme nous l'avons indiqué à l'apparition de la viscosité et à une discontinuité thermique. L'indice de réfraction du soufre liquide fluide (qui est d'ailleurs considérable) diminue lorsque la température s'élève de 120 à 160°, ce qui correspond au cas général de l'influence de la température sur les indices. Mais à

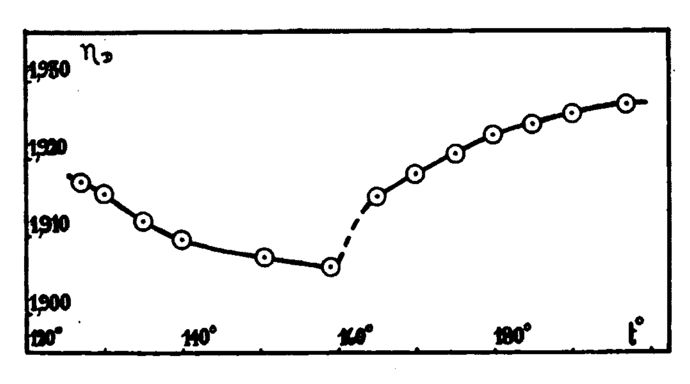


Fig. 1. — Variations de l'indice du soufre.

160°, cet indice remonte brusquement et l'indice du soufre visqueux augmente ensuite lorsque la température continue à croître jusqu'à 200°. L'indice de réfraction du soufre éprouve donc à 160° à la fois un changement de signe dans sa variation en fonction de la température et dans l'espace de quelques degrés un saut important dans sa valeur absolue. Au refroidissement, les variations de l'indice se succèdent dans l'ordre inverse. Ces phénomènes indiquent nettement la transformation interne subie par le soufre. Ici, comme dans nos courbes de chaleurs de refroidissement du soufre liquide et du soufre visqueux, cette transformation semble bien s'effectuer dans un intervalle très restreint de température.

Il résulte du changement de signe de la variation de l'indice que si l'on observe le déplacement du rayon émergent d'un prisme de soufre liquide en fonction de la température, l'angle d'incidence restant fixe et tel que l'on se trouve loin des conditions nécessaires pour observer le minimum de déviation, c'est-à-dire de l'égalité des angles d'incidence et d'émergence, on doit noter un changement dans le sens de déplacement de ce rayon à la température de 160°. Une expérience antérieure à nos mesures d'indice et exécutée avec un prisme creux dont l'angle était de 60° a vérifié pleinement cette conclusion. La courbe des positions angulaires de la lunette du goniomètre en fonction de la température présentait un minimum très aigu à la température de 160°. Là aussi, d'ailleurs, nous avons pu observer un certain flou, entre 159° et 165°.

Masse spécifique du soufre liquide.

La variation de la densité du soufre liquide en fonction de la température a été étudiée par plusieurs auteurs en reprenant les anciennes et très intéressantes expériences de Moitessier (3). Cet auteur chauffait du soufre liquide dans un dilatomètre de verre et notait à chaque température les indications de ce thermomètre à soufre. La courbe de dilatation qu'il a obtenue n'indique pas de modification brusque à 160° mais un changement d'allure se répartissant sur une dizaine de degrés. Malheureusement, il est très probable que Moitessier ne maintenait pas son soufre à température fixe pendant un temps suffisant, pour être certain de l'obtention des équilibres internes. Smith et ses collaborateurs ont repris ces expériences (4). Par des mesures très soignées, ils ont mis en évidence l'importance de la durée de chauffe à température fixe vis-à-vis de ces équilibres internes. Ils ont montré en particulier que lorsqu'on franchissait la température de 160°, en chauffant par exemple du soufre liquide de 140 à 171°, il fallait, après avoir obtenu l'équilibre de température à 171°, de 6 à 7 minutes pour obtenir un niveau fixe dans la tige du dilatomètre, l'équilibre interne ne s'établissant pas instantanément. Aussi dans leurs expériences attendaient-ils avant chaque lecture de niveau de 25 à 40 minutes. Ils ont étudié également l'influence de l'ammoniaque sur la transformation subie par le soufre. Il n'apparaît pas dans leurs résultats que cette étude ait eu le moindre succès. L'ammoniaque en s'unissant à l'anhydride sulfureux présent dans le soufre passe pour faciliter l'établissement des équilibres internes. Pour notre part, nous n'avons pas dans nos expériences reconnu l'avantage d'un pareil procédé et nous nous sommes gardés au contraire d'introduire volontairement dans le soufre une impureté quelconque ; tout corps dissous dans le soufre liquide, même à petite dose, influant beaucoup comme on le verra plus loin sur la température et les modalités de la transformation.

Postérieurs aux recherches de Smith, nous devons citer les travaux de Kellas (5) sur la tension superficielle et la densité du soufre liquide. Malheureusement, on n'y trouve pas de détails opératoires en ce qui concerne la densité. Nos résultats se sont d'ailleurs trouvés en bon accord avec les données numériques de ce savant.

Il nous a paru nécessaire de refaire une étude de la dilatation du soufre en fonction de la température, d'abord à cause d'un certain écart entre les mesures de Smith et celles de Kellas et ensuite parce que les mesures de Smith n'indiquent pas de transition bien nette au voisinage de 160°. Ce savant utilisait pour ses essais soit du soufre distillé, contenant par conséquent une assez forte proportion de soufre insoluble, soit du soufre traité par le gaz ammoniac. Kellas ne donne pas de détails opératoires.

(3) Moitessier, *Mém. acad. de Montpellier*, 1864, t. 6, p. 107.
(4) Smith, Holmes et Hall, *Zeit. phys. Ch.*, 1905, t. 52, p. 602.
(5) Kellas, *Journ. chem. Soc.*, 1918, t. 113, p. 903.

Une précaution spéciale que nous avons prise et qui nous a semblé particulièrement désirable, a été d'étudier la dilatation d'un échantillon de soufre liquide n'ayant, avant les mesures, pas dépassé la température de 160°, n'ayant en somme pas eu d'histoire thermique depuis sa cristallisation au sein du sulfure de carbone. Cette précaution a été laissée de côté par les auteurs précités et nous avions pensé pouvoir observer ainsi avec plus de netteté la transformation à 160°, ce qui s'est produit.

Il s'agissait donc de remplir notre dilatomètre avec du soufre liquide ne dépassant pas la température de 130°.

A cet effet, le dilatomètre portait à la partie inférieure de son réservoir une pointe effilée ouverte, centrée dans son axe. Il était placé dans un large tube à essai immergé dans un bain d'huile de vaseline réglé à la température de 130°. Dans le fond du tube à essai se trouvait du soufre fondu dans lequel venait plonger la pointe effilée. Lorsque l'équilibre de température était réalisé, on aspirait au moyen d'un tube de caoutchouc fixé sur la tige du dilatomètre le soufre liquide à l'intérieur de celui-ci jusqu'au niveau convenable, vers le bas de la tige. Le dilatomètre étant également à 130°, il n'y avait pas à craindre de cristallisation du soufre. On retirait alors rapidement le dilatomètre du tube à essai après avoir pincé le caoutchouc et fait pénétrer une petite bulle d'air par aspiration très légère dans la pointe effilée. On scellait cette pointe d'un coup de chalumeau et remettait aussitôt le dilatomètre dans le tube à essai débarrassé du reste de soufre liquide. Il fallait maintenant expulser la bulle d'air restée dans la pointe scellée. Nous y sommes parvenus très facilement en faisant passer par la tige du dilatomètre un tube capillaire très étroit que nous avons enfoncé jusqu'à la bulle d'air qui a pénétré alors dans le capillaire grâce à une légère aspiration. Le dilatomètre s'est alors trouvé complètement rempli de soufre liquide sans que ce soufre se soit trouvé à aucun moment à une température supérieure à 130°.

Le soufre (en beaux cristaux très transparents) dont nous avons fait usage, provenait d'une dissolution dans le sulfure de carbone. Le poids de soufre utilisé était de $9^{gr},780$. Le dilatomètre utilisé était en verre d'Iéna, de coefficient moyen de dilatation cubique entre 100° et 200°, de 0,0000175. Le volume du réservoir à 0° était de $5^{cc},446$ jusqu'à un trait de repère gravé sur la tige et 1 cm. de longueur de la tige du dilatomètre valait $0^{cc},030_{(4)}$. Ces déterminations ont été exécutées au moyen de jaugeages au mercure. La tige du dilatomètre n'étant pas pourvue d'une division, nous déterminions à chaque température la distance du ménisque de soufre à l'extrémité de la tige du dilatomètre.

Dans ce but, le dilatomètre était plongé dans une sorte de jaquette à air remplie d'huile de vaseline. Un thermomètre muni d'un anneau agitateur permettait d'uniformiser la température des différentes parties du dilatomètre et de l'apprécier à chaque instant avec exactitude. Cette jaquette était immergée elle-même dans un grand bain d'huile calorifugé et muni de regards pour la visée du niveau de soufre. Ce bain était chauffé au gaz par l'intermédiaire d'un régulateur de température à mercure. Le dilatomètre était

suspendu par l'extrémité de sa tige de manière à assurer à celle-ci une verticalité automatique. On visait successivement au moyen d'un cathétomètre donnant le 1/100e de millimètre l'extrémité supérieure de la tige et le ménisque de soufre. La différence des deux lectures donnait la hauteur h^{cm} qui figure dans le tableau suivant. Bien entendu, nous attendions ainsi que l'ont fait Smith et ses collaborateurs environ une demi-heure et même plus à température fixe, avant d'effectuer les lectures, afin de laisser le temps de s'établir aux équilibres internes. Cette précaution indispensable aux environs de 160°, l'est beaucoup moins à des températures plus basses, lorsque le soufre n'a pas encore subi sa transformation. De 130° à 160°, quinze minutes à chaque température sont largement suffisantes et donnent toute sécurité.

$t°$	128°5	130°5	134°0	139°5	145°0	150°4	154°3
h^{cm}	28,62	28,52	28,19	27,74	27,30	26,88	26,51
$t°$	156°6	159°0	160°0	161°1	162°4	163°3	164°8
h^{cm}	26,33	26,20	26,21	26,22	26,19	26,19	26,16
$t°$	166°6	170°3	175°1	178°4	182°3	185°5	188°2
h^{cm}	26,14	26,03	25,85	25,71	25,57	25,41	25,28
$t°$	189°8	192°3	195°5	198°2	199°5		
h^{cm}	25,19	25,08	24,90	24,75	24,67		

Au moyen de ces valeurs numériques et des données que nous avons indiquées plus haut, on peut calculer les densités du soufre liquide aux différentes températures.

Densités du soufre liquide.

$t°$	128°5	130°5	134°0	139°5	145°0	150°4	154°3
d........	1,792	1,791	1,787	1,779	1,778	1,775	1,769
$t°$	156°6	159°0	160°0	161°1	162°4	163°3	164°8
d........	1,768	1,767	1,767	1,767	1,767	1,767	1,767
$t°$	166°6	170°3	175°1	178°4	182°3	185°5	188°2
d........	1,766	1,765	1,763	1,762	1,760	1,759	1,757
$t°$	189°8	192°3	195°5	198°2	199°5		
d........	1,756	1,755	1,754	1,753	1,752		

Nous avons alors tracé la courbe représentative des variations de la densité en fonction de la température (*fig.* 2). De 120° à 159°, la densité diminue en suivant une loi très sensiblement linéaire. A 159° nous observons un point anguleux et dans l'intervalle de 159° à 165° la courbe présente un palier horizontal. Tout se passe en apparence

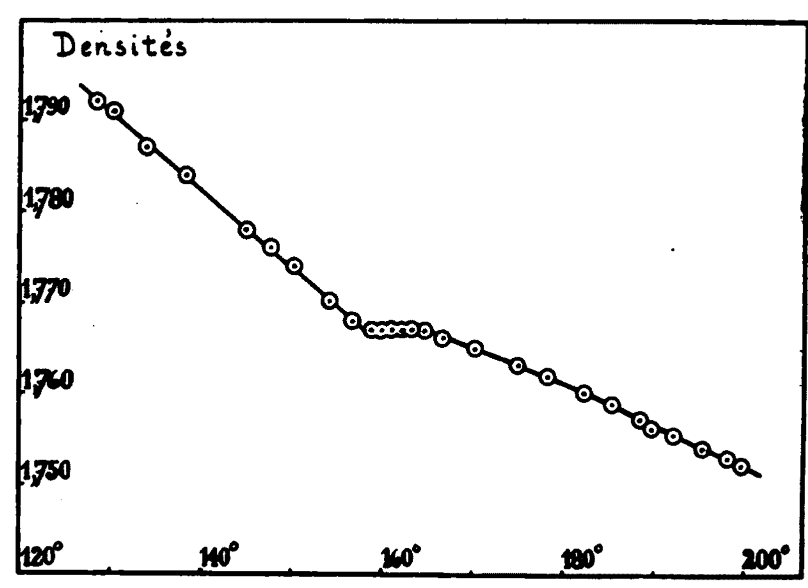


Fig. 2 — Densité du soufre liquide.

comme si la transformation s'effectuait à volume constant. Nous pensons plutôt que la transformation du soufre liquide en soufre visqueux doit bien en réalité s'effectuer comme toutes les transformations allotropiques courautes avec variation de volume ; mais que ce que nous observons sur notre courbe de densité entre 159° et 165° n'est que la résultante des densités des deux variétés de soufre en équilibre dans un intervalle de quelques degrés, la transformation s'effectuant non pas à température rigoureusement fixe, mais dans un intervalle très restreint de température.

On peut également se rendre compte sur la courbe que la variation de densité du soufre visqueux en fonction de la température est beaucoup moins considérable que celle du soufre liquide.

Au refroidissement, nous avons obtenu une courbe se superposant parfaitement à la courbe tracée lors de l'échauffement, aux erreurs de lecture près. Cette seconde courbe reproduit en particulier les deux brisures relatives à 165° et 159° et le palier horizontal indiqué plus haut. Comme à l'aller, les lectures des niveaux du ménisque de soufre à chaque température étaient précédées surtout au voisinage de l'intervalle de transformation d'un repos à température fixe d'une demi-heure à trois quarts d'heure. L'expérience nous a montré qu'en moins de quinze minutes, le niveau du soufre

restait constant dans le tube du dilatomètre. Nous attendions donc un temps double ou triple du temps largement suffisant. La fixité du niveau du soufre pendant un pareil délai d'une part, la superposition parfaite des courbes de densités obtenues à l'échauffement et au refroidissement de l'autre, nous permettent de penser qu'au cours de nos mesures, nous étions bien parvenus à obtenir, à chaque température, l'établissement des équilibres internes.

Réfraction spécifique du soufre liquide.

Au moyen de nos déterminations de densités et d'indices de réfraction du soufre entre 120 et 200°, nous avons pu en calculer la réfraction spécifique R. Nous avons fait usage pour ce calcul de la formule de Lorentz et Lorenz.

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

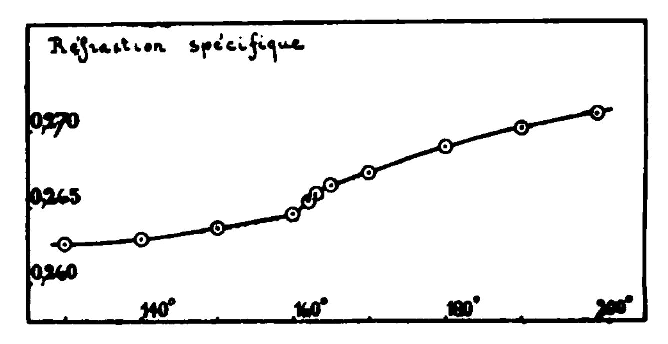


Fig. 8. — Réfraction spécif. du soufre liquide.

Le graphique ci-dessus résume les résultats de ce calcul. On sait que la formule de Lorentz et Lorenz donne dans un certain nombre de cas une réfraction spécifique sensiblement indépendante de la température et même de l'état d'agrégation des corps, la valeur numérique de R se retrouvant sensiblement après un changement d'état, une vaporisation par exemple. Nos mesures de la réfraction spécifique du soufre n'accusent pas une indépendance absolue : avant comme après la transformation cette quantité éprouvant avec la température de faibles variations. De plus, entre 159 et 164°, cette quantité subit une variation légère mais assez nette néanmoins pour déceler la transformation. Il convient d'ailleurs de remarquer que les variations de la réfraction spécifique du soufre liquide avec la température sont d'un ordre de grandeur tout à fait comparable à celui des variations que l'on observe chez beaucoup de corps liquides.

Déplacement de la température de transformation du soufre liquide en soufre visqueux.

Il est bien connu que les changements d'état peuvent s'effectuer à des températures variables sous l'influence de certains facteurs tels que la pression et la présence de substances étrangères en solution. Il nous a semblé intéressant de voir si la transformation particulière subie par le soufre liquide à 160° que nous considérons comme une transformation allotropique était également susceptible d'être influencée par des facteurs semblables. Nous donnons ici les résultats de notre étude du déplacement de la température de transformation sous l'influence d'une substance étrangère en solution dans le soufre liquide.

Pour discerner avec précision la température de transformation, nous avons abandonné les méthodes physiques précédemment utilisées : méthode calorimétrique, densités, indices de réfraction, comme trop laborieuses lorsqu'il s'agit d'effectuer en série un grand nombre de mesures et nous avons fait appel à la viscosité qui dans le cas particulier du soufre présente une extrême sensibilité.

Notre but, qu'il n'est pas inutile de préciser, n'était aucunement d'étudier la variation de viscosité du soufre dans un intervalle étendu de température et de viscosité. Cette étude a d'ailleurs été entreprise avec beaucoup de soin par plusieurs auteurs parmi lesquels nous citerons particulièrement Rotinjanz (6) et Farr et Mac Leod (7). Ces savants ont mesuré l'énorme accroissement de viscosité éprouvé par le soufre liquide à 160°. Dans l'espace de quelque degrés la viscosité augmente sensiblement dans le rapport de 1 à 6000. Puis après avoir atteint un maximum peu aigu vers 180°. elle diminue avec l'élévation de température. Les expériences des différents auteurs prises dans leur ensemble présentent une concordance satisfaisante, mais surtout qualitative. Les valeurs numériques au contraire, à des températures correspondantes, mettent en évidence d'un auteur à l'autre de notables écarts. Le fait n'a rien de surprenant lorsqu'on considère qne chez un même expérimentateur, pour des échantillons de soufre ne présentant que de petites différences de traitement préalable, on observe des écarts de viscosité très considérables, de l'ordre de 25 0/0. De plus, au retour, la courbe de viscosité ne se superpose pas à celle obtenue à l'aller.

Il nous semble pouvoir tirer comme conclusion de l'ensemble des recherches effectuées que l'influence d'une très petite quantité de gaz dans le soufre visqueux en modifie d'une façon très notable la viscosité, que, d'autre part, cette quantité de gaz varie au cours du traitement thermique du soufre visqueux et que, par suite, il serait nécessaire afin d'obtenir dans une semblable étude des résultats décisifs d'opérer dans le vide et d'éliminer toute trace de gaz

(7) ROTINJANZ *Zeit. phys. Chem.*, 1907, t. 62, p. 609.
(8) FARR et MAC LEOD *Proc. Roy. Soc.*, 1920, (A), t. 97, p. 80.

dissous avant d'effectuer les mesures. Il serait également indispensable de n'opérer que sur du soufre rigoureusement exempt de toute impureté à laquelle la viscosité du soufre au-dessus de 160° est beaucoup plus sensible que toute autre propriété physique. L'étude du soufre visqueux par le seul examen des variations de la viscosité en fonction de la température nous paraît de ce fait entachée d'une erreur assez difficile à éliminer et c'est pour cette raison que nous ne l'avons pas entreprise. Mais un phénomène très net et que n'influence pas la présence de petites quantités de gaz dissous, c'est le saut brusque de viscosité du soufre au moment de sa transformation. C'est en l'observant que nous avons pu déterminer les déplacements de la température de cette transformation sous l'influence de corps dissous.

Appareil utilisé.

Dans nos expériences, nous n'avons pas tenté de mesurer les viscosités absolues en unités C. G. S, mais nous nous sommes uniquement préoccupés de déterminer la durée d'écoulement d'nne certaine quantité de soufre contenu dans une sorte de viseosimètre d'Ostwald, et cela à toute une série de températures. Ce viscosimètre était agencé de manière à être utilisable dans un large intervalle de viscosité. Nous ferons remarquer en passant la difficulté considérable que présente l'exacte détermination de la viscosité du soufre entre 120 et 200°, cette viscosité variant dans cet intervalle de température dans le rapport de 1 à 6000 (*). De plus, un appareil destiné à mesurer avec précision les viscosités du soufre fluide au-dessous de 160° ne conviendra plus pour la mesure exacte de celles de substances très visqueuses comme le soufre au-dessus de 160°, pour lesquelles il ne fournira que des résultats médiocres. Pour ces diverses raisons, jointes à l'action perturbatrice des gaz dissous dans le soufre, nous pensons ne devoir accorder qu'une confiance limitée à l'exactitude des valeurs numériques exprimant la viscosité du soufre entre 160 et 200° données antérieurement par divers auteurs. Mais nous utiliserons ici avec profit l'énorme variation de viscosité causée par la transformation du soufre, comme mode d'investigation très sensible.

Le viscosimètre se composait d'un tube de verre d'environ 1mm,5 de diamètre intérieur, 10 cm. de hauteur, surmonté d'une ampoule et portant 4 repères disposés de la façon suivante : Le trait inférieur servait de repère pour enfoncer toujours la partie inférieure du viscosimètre de la même quantité dans le soufre liquide. Deux autres traits distants de 6 cm. servaient pour la mesure des temps d'écoulement dans le cas des grandes viscosités du soufre au-dessus de 160°. Mais dans ce dernier cas, le temps d'écoulement du soufre soumis à la seule action de la pesanteur aurait été encore trop considérable. On a alors, grâce à un dispositif approprié,

*) En représentant par 1 la viscosité de l'eau à 20°, celle du soufre fluide sera voisine de 10 vers 130° et celle de l'huile d'olive de 99 à 20°. Celle du soufre visqueux à 180° sera de 50.000.

exercé sur la surface libre du soufre dans le viscosimètre une poussée supplémentaire au moyen d'air comprimé, la pression de de cet air étant mesurée à chaque instant par une colonne de h cm.

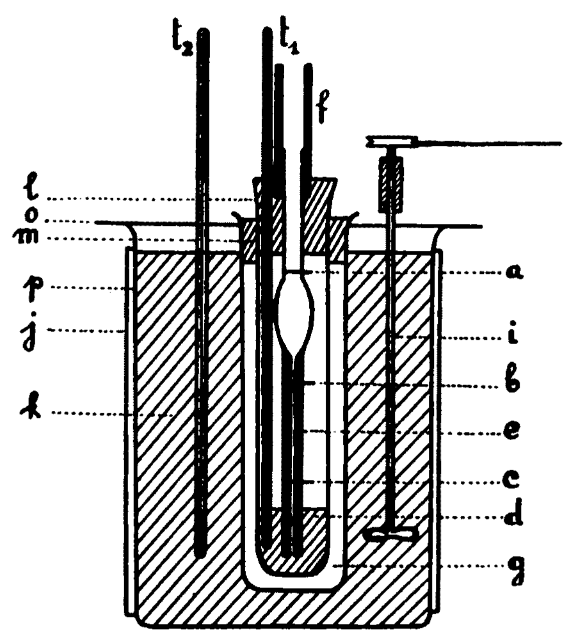


Fig. 4. — Viscosimètre pour le soufre liquide.

t_1 ..... Thermomètre donnant la température du soufre
t_2 ..... Thermomètre donnant la température de l'huile
a, b, c ... Repères
d...... Soufre en expérience
e...... Viscomètre
f ..... Raccord en caoutchouc serv^t pour l'aspiration
g ..... Intervalle d'air
i...... Agitateur mû par une turbine à eau
j...... Carton d'amiante percé de deux regards pour l'observation
k...... Huile de paraffine
l...... Bouchon de caoutchouc
m..... Bouchon de liège
o ..... Couvercle en tôle
p...... Bécher de 5 l. en pyrex

de mercure. De la sorte, l'écoulement était accéléré et nous avons obtenu des durées d'écoulement ne dépassant pas 90 secondes.

Le tube divisé était surmonté d'une ampoule dont le volume limité par le 4e index supérieur était 29,12 fois plus considérable que celui du tube calibré limité par les 2 répères distants de 6 cm. L'ensemble de ces deux volumes, tube et boule, était utilisé pour les mesures de faibles viscosités comme celle du soufre au-dessous de 160°. Le tube viscosimétrique plongeait tout entier dans un tube de pyrex maintenu vertical de 2^cm,5 de diamètre et de 25 cm. de hauteur, au fond duquel se trouvait le soufre fondu. Ce tube était entouré d'une jaquette d'air et le tout plongeait dans un grand bain

de 4 litres d'huile de paraffine (*fig.* 4). Ce bain était protégé contre le rayonnement par une enveloppe d'amiante avec des regards permettant l'observation. Un thermomètre plongeait dans le soufre et un autre dans l'huile du bain. Celle-ci était chauffée au gaz par l'intermédiaire d'un régulateur et continuellement brassée au moyen d'une hélice. Le viscosimètre était relié par un tube de caoutchouc à vide et un robinet à trois voies à deux grands flacons de 12 litres de capacité. Dans le premier régnait un vide partiel qui permettait de faire monter par aspiration la soufre liquide dans le viscosimètre. Dans le deuxième on avait réalisé, grâce à une pompe de compression, une pression d'air de *h* cm. de merenre que l'on utilisait pour accélérer l'écoulement du soufre visqueux. Nous tenions compte, bien entendu, de cette pression supplémentaire de *h* cm. dans nos calculs, de façon à rendre tout à fait comparables les durées d'écoulement, soit que cette pression s'exerce, soit, au contraire, que l'écoulement n'ait lieu que sous la seule influence de la pesanteur.

Pour passer d'une mesure à la suivante, nous modifiions la température de notre bain d'huile et laissions s'écouler environ un quart d'heure avant de procéder à la mesure de la viscosité. Pour chaque série de déterminations, nous avons utilisé du soufre cristallisé dans le sulfure de carbone et n'ayant subi aucun traitement thermique depuis cette époque. Dans les tableaux suivants (I à XI) qui contiennent les résultats obtenus, nous avons indiqué à chaque température le temps en secondes (et cinquièmes de seconde) correspondant à la durée d'écoulement du soufre dans le viscosimètre rempli jusqu'au-dessus de la boule et sous la seule influence de la gravité. Nous avons pu constater également que conformément aux mesures déjà exécutées par les auteurs précités, la courbe de retour ne coïncidait pas avec la courbe d'aller et se plaçait notablement au-dessous, mais qu'en revanche, et c'est sur quoi il convient d'attirer l'attention, la brusque et considérable variation de viscosité au voisinage de 160° se manifeste dans les deux sens et avec une fidélité toujours égale.

Nous avons ainsi tracé, point par point, la courbe des temps d'écoulement du soufre pur en fonction de la température et plusieurs courbes relatives à du soufre contenant des proportions croissantes de diverses substances organiques. Ces substances devaient naturellement se dissoudre dans le soufre liquide sans réagir chimiquement sur lui, et c'est ce qui, après quelques essais, nous a fait rejeter le phénol, ce corps donnant avec le soufre une réaction fort nette lorsque la température atteint 190° et sa concentration 10 0/0. Nous avons finalement adopté le triphénylméthane qui ne réagit guère sur le soufre avant 280° alors que nos expériences n'ont pas dépassé 210°.

Nous avons condensé dans le graphique ci-dessous les résultats de nos mesures relatives au triphénylméthane (*fig.* 5): Nous y avons porté les températures en abcisses et en ordonnées les durées d'écoulement en secondes. Afin de ne pas lui donner de dimensions exagérées et de rendre plus sensibles les modalités de la transformation, nous n'avons pas resserré à l'extrême l'échelle de nos ordonnées.

ou, ce qui revient sensiblement au même, porté au lieu des temps d'écoulement les logarithmes de ces temps. Par suite, toutes les valeurs numériques qui figurent dans nos tableaux n'ont pu y trouver place, notamment celles qui correspondent aux plus fortes viscosités

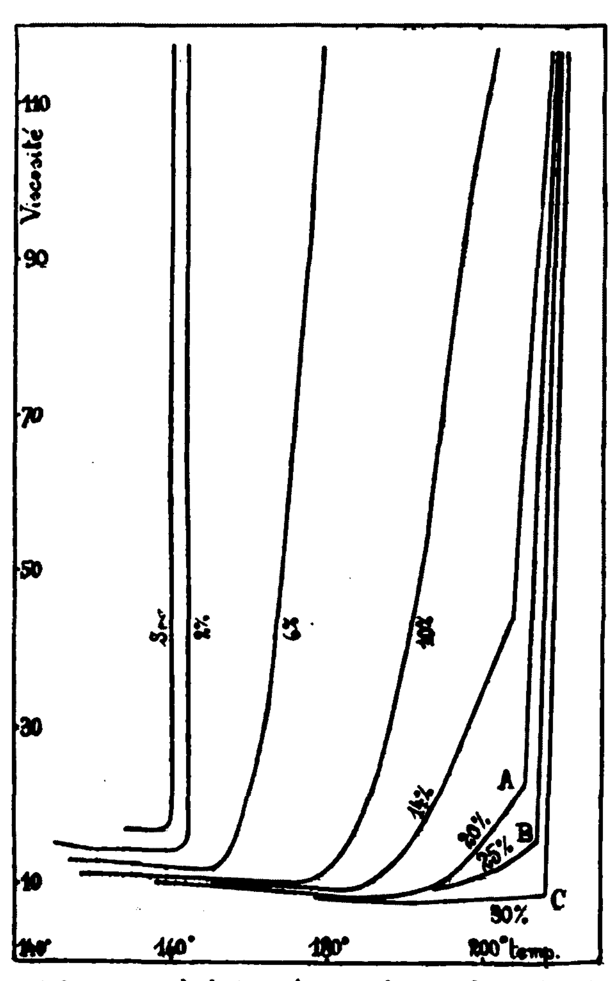


Fig. 5. — Déplacements de la température de transformation du soufre.

mesurées. La viscosité du soufre pur, au-dessus de 160°, étant fort diminuée par l'addition des substances organiques, l'ensemble des déterminations qui figurent sur ce graphique a pu être effectué dans le viscosimètre complet, tige et boule, sans surpression, aussi bien au-dessus qu'au-dessous de 160°, donc dans des conditions absolument identiques.

Chaque courbe du graphique porte l'indication de la concentration en triphénylméthane exprimée en grammes de ce produit

dans 100 gr. de soufre. On voit que l'addition de cette substance déplace très notablement la température de transformation du soufre vers les hautes températures, et cela d'autant plus que la concentration est plus élevée. Pour 10 gr. de triphénylméthane dans 100 gr. de soufre par exemple, la température initiale de transformation atteint déjà 180°.

Tableau I. — Viscosité du soufre pur.

t°	Temps	t°	Temps	t°	Temps	t°	Temps
157°	19′	165°5	67313	186°	125705	205°	88399
160	31 1/5	171	107214	190	121650		
160,2	21218	175°5	121215	195	111918		
162	39273	180	126678	201	95211		

Tableau II. — Viscosité du soufre + 2 0/0 de triphénylméthane.

t°	Temps	t°	Temps	t°	Temps	t°	Temps
146°	15″	163°	1147	181°	16764	198°	20955
150	11 2/5	165	1373	187	18669	199	20571
153	14 1/5	168	2185	190	21333		
157	14 1/5	171	4867	195	22733		
162	19	180	13813	196	21971		

Tableau III. — Viscosité S + 6 0/0 de triphénylméthane.

t°	Temps	t°	Temps	t°	Temps	t°	Temps
150°	12 3/5	173°	40	183°	223	195°	589
[illegible]	12 1/5	176	77	185	295	196	623
160	11 3/5	178	96,1	186	338	198	675
165	12	180	133	188	403	200	725
170	22 4/5	182	192	190	459	202	763

En répétant ces mesures sur des solutions à 2 0/0 de diverses substances organiques comme le phénol, la naphtaline et le camphre, nous avons pu constater que les élévations correspondantes de la température de transformation étaient assez sensible-

Tableau IV. — Viscosité S + 10 0/0 de triphénylméthane.

$t°$	Temps	$t°$	Temps	$t°$	Temps	$t°$	Temps
150°	11″	176°	9 4/5	193°	56 4/5	205°	137
155	11	180	11 4/5	195	74	211	152
160	10 3/5	185	20	198	98 2/5	214	155
165	10 3/5	187	27 2/5	201	113		
170	10	191	45 4/5	203	127		

Tableau V. — Viscosité S + 14 0/0 de triphénylméthane.

$t°$	Temps	$t°$	Temps	$t°$	Temps	$t°$	Temps
150°	11″1/5	176°	9 1/5	192°	16 4/5	203°	42
156	10 4/5	180	9 2/5	194	20 2/5	204	50
160	10 3/5	185	9 4/5	196	25	205	58 3/5
165	10 2/5	187	11 2/5	198	30	205,5	70
170	9 3/5	190	14 1/5	200	34 4/5	206	78 3/5

Tableau VI. — Viscosité S + 20 0/0 de triphénylméthane.

$t°$	Temps	$t°$	Temps	$t°$	Temps	$t°$	Temps
142°	11″1/5	165°	9 2/5	190°	8 4/5	204°	21
147	10 3/5	170	9	195	10 2/5	205	22 2/5
150	10 3/5	175	8 4/5	197	12 2/5	206	45 2/5
155	10 2/5	180	8 3/5	200	15 2/5	208	86 2/5
160	9 4/5	185	8 2/5	201	16 3/5	210	121

ment proportionnelles à la concentration moléculaire du corps dissous.

En traçant, en effet, au moyen des données des tableaux IX, X et XI les courbes de viscosité de ces diverses solutions, on peut

Tableau VII. — Viscosité S + 25 0/0 de triphénylméthane.

$t°$	Temps	$t°$	Temps	$t°$	Temps	$t°$	Temps
161°	10″ 3/5	185°	9 4/5	202°	12	207°	22 2/5
165	10 2/5	188	9 3/5	203	12 3/5	208	59
170	10 1/5	193	10 2/5	204	13 1/5	209	87
175	10 1/5	197	10 3/5	204,5	13 3/5	211	144
180	9 4/5	200	11 1/5	205	14		

Tableau VIII. — Viscosité S + 30 0/0 de triphénylméthane.

$t°$	Temps	$t°$	Temps	$t°$	Temps	$t°$	Temps
150°	11″	170°	9 3/5	191°	8	204°	8 4/5
155	10 3/5	175	9 1/5	198	8	206	8 2/5
160	10 2/5	180	8 3/5	200	8	208	15
165	10	185	8 1/5	202	8 2/5	209	48
						210	140

Tableau IX. — Viscosité S + 2 0/0 de phénol.

$t°$	Temps	$t°$	Temps	$t°$	Temps	$t°$	Temps
154°	13″ 3/5	170°	2277	180°	31671	197°	35397
157	12 4/5	172	5796	182	36225	200	30015
160	12 3/5	173	14076	185	38295		
165	12 4/5	175	22356	188	41607		
167	Visqueux	177	27952	196	38709		

TABLEAU X. — Viscosité S + 2 0/0 de naphtaline.

t°	Temps	t°	Temps	t°	Temps	t°	Temps
140°	14″1/5	161°	13	171°	20650	204°	60781
145	13 2/5	162	18	180	50406	206	46820
155	12 2/5	164	22	186	60075		
158	13	165	Visqueux	190	60650		
160	13 2/5	167	8228	198	57398		

TABLEAU XI. — Viscosité S + 2 0/0 de camphre.

t°	Temps	t°	Temps	t°	Temps	t°	Temps
161°	15″1/5	169°	16320	191°	48000		
163	108	180,5	42880	195	49600		
166	5920	187	45600	199	51200		

déterminer par extrapolation les élévations Δt du point de transformation qui figurent dans le tableau suivant :

Concentration	Substance	Δt	C Concentration moléculaire	$\frac{\Delta t}{C}$
2 gr. dans 100 gr. de soufre.	Phénol	5°	0,0068	735
	Triphénylméthane ..	2	0,0027	740
	Naphtaline	4	0,0050	800
	Camphre	3	0,0041	731

La dernière colonne contient le rapport $\frac{\Delta t}{c}$ de l'élévation de la température de transformation à la concentration moléculaire. Etant donné que l'élévation de température n'est déterminée que par extrapolation de deux courbes sensiblement assimilables à deux droites raccordées par une courbure et par conséquent connue d'une façon assez approximative on peut considérer que les valeurs des rapports $\frac{\Delta t}{c}$ concordent suffisamment entre elles et

admettre que pour les petites concentrations, le déplacement de la température de transformation du soufre est sensiblement proportionnel à la concentration du corps dissous.

L'élévation de cette température de transformation qui est déjà très considérable pour une concentration en substance organique ne dépassant pas 10 0/0 explique l'impuissance de plusieurs expérimentateurs à obteuir à 160° un point anguleux ou un changement d'allure quelconque dans leurs courbes de solubilité du soufre dans ses solvants organiques. Dans les divers cas qu'ils ont étudiés, la température de transformation était rejetée très loin, bien au-delà de la température maxima à laquelle ils avaient limité leurs recherches.

L'étude des solutions de triphénylméthane nous a enfin permis de constater que le déplacement de la température de transformation atteint une limite lorsqu'il apparaît dans le système une phase nouvelle, c'est-à-dire lorsque la solution se sépare en deux couches, En effet vers 170°, le soufre et le triphénylméthane sont miscibles en toutes proportions. Mais si l'on élève la température de ces mélanges liquides jusqu'à 200° et au delà, on les voit se séparer en deux couches, l'une dense, très riche en soufre, l'autre légère plus riche en triphénylméthane, la courbe de solubilité réciproque de ces deux substances présentant à cette température un point critique inférieur. La figure ci-dessous (*fig*. 6) donnée par Kruyt (8) représente

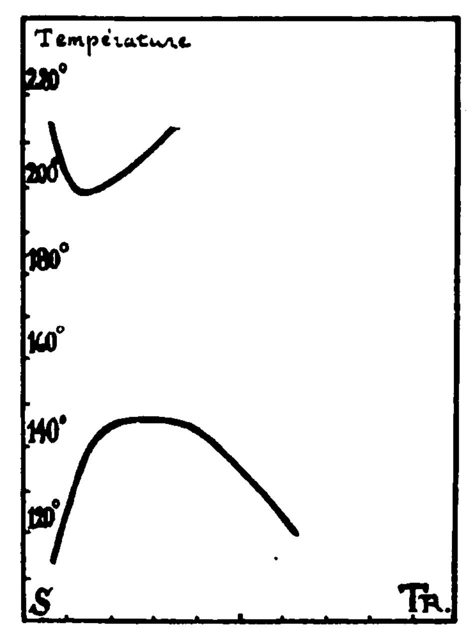


Fig. 6. — Solubilité réciproque du soufre et du triphénylméthane.

l'ensemble des deux courbes de solubilité réciproque du soufre et du triphénylméthane; cas extrêmement curieux et rare de deux

(8) H. C. Kruyt, *Zeit. Phys. Chem.*, 1909, t. 65, p. 509.

substances possédant à la fois un point critique supérieur et un point critique inférieur, les deux substances étant totalement miscibles dans l'intervalle de ces deux points. Par suite de la séparation en deux couches à haute température, la viscosité de la couche inférieure qui est celle que l'on mesure et qui s'est appauvrie brusquement en triphénylméthane augmente alors brusquement et sa courbe représentative présente un point anguleux. Tels sont les points A (205°), B (206°,5) et C (208°) des courbes à 20, 25 et 30 0/0 de triphénylméthane. On voit sur les deux premières de ces courbes que la température de transformation se rapproche peu à peu du point anguleux et sur la dernière, à 30 0/0, qu'elle s'est rapprochée jusqu'à se confondre avec ce point anguleux C, c'est-à-dire que la transformation et la séparation en deux couches ont lieu alors à la même température.

Il résnlte nécessairement de cette séparation en deux couches la transformation immédiate en soufre visqueux à la température où l'on opère de la couche dense appauvrie en triphénylméthane. Par suite, la transformation du soufre liquide en soufre visqueux ne peut s'effectuer à une température supérieure à celle à laquelle apparaît une nouvelle phase.

En résumé, le soufre pur subit une transformation interne à 160°. En dissolvant dans le soufre des quantités croissantes de triphénylméthane, la transformation s'effectue à des températures de plus en plus élevées jusqu'à une limite (208°) correspondant à l'apparition d'une nouvelle phase, la solution se séparant en deux couches. Sans perdre de vue certes, un certain nombre de différences et en particulier le sens du déplacement de la température de transformation, il nous paraît possible d'établir un parallèle entre les faits que nous venons d'exposer et les déplacements des points de transition et des changements d'état sous l'influence d'une substance étrangère.

Conclusion.

Au cours de nos recherches, nous avons étudié les variations en fonction de la température de plusieurs propriétés physiques du soufre liquide entre 120 et 200° : chaleur spécifique, chaleur de refroidissement, densité, indice de réfraction. Les courbes représentatives des variations de ces propriétés ont toutes révélé un phénomène particulier à la température de 160°. Les courbes thermiques accusent à cette température une chaleur de transformation notable et une différence importante dans les chaleurs spécifiques dn soufre liquide et du soufre visqueux. La courbe des densités présente un palier à 160° et un écart très net entre les deux coefficients de dilatation de ces deux variétés de soufre. L'indice de réfraction éprouve également à cette température non seulement un saut brusque dans sa valeur absolue mais encore un changement de signe dans sa variation en fonction de la température. La juxtaposition de ces différentes courbes indique de façon évidente la transformation allotropique subie par le soufre. Cette transformation, contrairement à une opinion assez répandue, ne s'étend

pas sur un intervalle important de température allant de la fusion jusqu'à l'ébullition du soufre. Elle s'effectue au contraire dans un intervalle très restreint de température. D'après nos recherches, cet intervalle se trouverait limité entre 159° et 165°. Dans cet intervalle, indices de réfraction et densités accusent nettement l'existence d'un système en cours d'évolution. En dehors de cet intervalle restreint, l'allure générale de toutes les courbes ne révèle aucun phénomène particulier.

En dissolvant d'autre part dans le soufre des quantités croissantes d'une substance étrangère, nous avons pu déplacer la température de transformation très notablement et cela jusqu'à une limite correspondant à l'apparition dans le système d'une nouvelle phase ; fait singulièrement analogue à ce qui se produit pour les points de transition et les changements d'état.

La transformation interne du soufre à 160° étant mise ainsi en évidence par les faits expérimentaux, il convient de se demander comment s'effectue cette transformation dans le petit intervalle de température que nous avons déterminé. On pourrait l'envisager comme une transformation allotropique normale d'un corps amorphe, les deux variétés de soufre coexistant ensemble et totalement miscibles dans cet intervalle de température, leurs proportions respectives y variant d'une façon continue et progressive. Cette interprétation serait parfaitement conforme aux lois générales de la mécanique chimique, mais ne cadrerait qu'imparfaitement avec certaines observations expérimentales que nous avons faites au cours de nos recherches, telles que l'apparition du flou dans nos mesures d'indices au voisinage de 160° et la variation énorme de viscosité, pour un dixième de degré d'écart, à cette température. Ces faits peuvent au contraire être interprétés très simplement si les deux variétés de soufre ne sont que partiellement miscibles dans l'intervalle de température envisagé, autrement dit, si le mélange se sépare en deux couches. Ces couches, si elles existent doivent jouir, d'après nos recherches, de propriétés physiques suffisamment voisines pour passer habituellement inaperçues. Des recherches actuellement en cours nous permettront sans doute de donner à cette question une solution définitive.

(Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.
Laboratoire de Chimie physique.)

N° 136. — La préparation indépendante du bromure d'allylmagnésium; par Henry GILMAN et J. H. Mc GLUMPHY.

(28.7.1928.)

Le bromure d'allylmagnésium est un halogénure organomagnésien très exceptionnel. Contrairement aux autres réactifs de Grignard, il n'est pas possible de préparer d'une façon générale cet halogénure indépendamment du composé avec lequel il doit entrer en

réaction (1). Aussi, pratiquement toutes les réactions dans lesquelles on employait ce réactif ont été faites suivant la méthode employée d'abord par Barbier : le bromure d'allyle et l'autre réactif sont ajoutés au magnésium dans l'éther de sorte que le bromure d'allylmagnésium est employé au fur et à mesure de sa formation. Cette manière de procéder était rendue nécessaire par suite des deux réactions suivantes :

$$C^3H^5Br + Mg \rightarrow C^3H^5MgBr$$
$$C^3H^5MgBr + C^3H^5Br \rightarrow C^3H^5\text{-}C^3H^5 + MgBr^2$$

L'exactitude de ces réactions a été confirmée par les travaux de Meisenheimer et Casper (2) qui out montré que le diétbérate de bromure de magnésium et le diallyle se forment d'une façon pratiquement quantitative lorsqu'on ajoute du bromure d'allyle à du magnésium dans l'éther.

Ayant besoin de bromure d'allylmagnésium, nous avons étudié la préparation directe de ce composé RMgX. Les résultats de ces recherches qui sont exposées ici consistent dans une méthode permettant d'obtenir très facilement et avec d'excellents rendements (plus de 90 0/0 du rendement théorique) le bromure d'allylmagnésium.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Admettant l'exactitude des réactions (I) et (II) nous avons d'abord essayé de séparer le bromure d'allylmagnésium aussi rapidement que possible afin que la réaction (II) ne puisse pas se produire. Ceci a été réalisé à l'aide d'un procédé simple mais ingénieux proposé par Gilliland et Blanchard (3) pour la préparation du bromure de phénylmagnésium et essayé ensuite par Gilman et Schulze (4) pour la préparation des iodures organocalciques. En suivant ce principe, le bromure d'allyle dans l'éther est versé lentement dans une longue colonne contenant du magnésium, reliée à un flacon récepteur lequel est muni d'un large tube qui aboutit à l'extrémité supérieure de la colonne contenant le magnésium. De cette façon, le bromure d'allylmagnésium est entraîné à travers la colonne de magnésium dans la fiole réceptrice et séparé ainsi du bromure d'allyle. En chauffant la fiole réceptrice, l'éther est distillé à travers

(1) La littérature dans quelques cas (particulièrement les extraits) n'est pas claire. Lorsqu'il est fait mention d' « halogénure d'allylmagnésium », il est évident dans la plupart des cas qu'il s'agit du bromure d'allyle et du magnésium.

(2) MEISENHEIMER et CASPER, *D. ch. G.*, 1921. t. **54**, p. 1655. Cet article qui traite plus particulièrement de la constitution du réactif de Grignard, contient une revue critique des premières études sur la réaction entre les halogénures d'allyle et le magnésium. Bien avant la publication de ce mémoire, LESPIEAU *Ann. Chim. phys.* (8), 1912, t. **27**, p. 137. avait indiqué la réaction comme une méthode de préparation du diallyle.

(3) GILLILAND et BLANCHARD, *J. Am. chem. Soc.*, 1926, t. **48**, p. 410.

(4) GILMAN et SCHULZE, *Ibid.*, 1926, t. **48**, p. 2463.

le tube latéral jusqu'au sommet de la colonne de magnésium et de cette façon le bromure d'allyle est de nouveau dilué et prêt à être versé sur le magnésium. Cette méthode était efficace, car dans des essais avec $0^{mol},1$ en employant 10 équivalents d'éther et en ajoutant le bromure d'allyle en 1 heure, le rendement en bromure d'allylmagnésium était de 34,5 0/0. Dans des conditions identiques, mais avec une période d'addition de 4 heures, le rendement a été de 50,5 0/0. Comme ces rendements n'étaient pas très satisfaisants et comme l'appareil était d'une construction un peu particulière, nous avons essayé d'autres méthodes plus simples.

Afin d'avoir une idée générale de l'influence produite sur le rendement lorsqu'on fait varier les diverses conditions dans le cas où l'on opère sur de petites quantités ($0^{mol},1$) on a employé une fiole spéciale imaginée par Gilman et Meyers (5) pour l'étude des conditions optima pour la préparation de l'iodure d'éthylmagnésium et employée aussi par Gilman et Mc Cracken (6) pour la détermination des rendements de quelques réactifs de Grignard. Les analyses ont été faites par une des méthodes (titrage acide) de Gilman, Wilkinson, Fishel et Meyers (7). Après ces petits essais, d'autres expériences ont été faites avec $0^{mol},5$ de produits. Puis pour contrôler l'exactitude de la méthode de titrage acide, plusieurs dérivés caractéristiques ont été préparés à partir des essais avec $0^{mol},5$, et les rendements élevés en produits connus ont confirmé la précision de la méthode d'analyse.

Résultats des expériences avec $0^{mol},1$. — Dans une série de ces petits essais, un rendement de 89 0/0 a été obtenu lorsqu'on a ajouté le bromure d'allyle dans l'éther, en agitant pendant une période d'une heure, à 3 atomes de magnésium (poudre passant dans un tamis 30). On employait $7^{mol},5$ d'éther dont on ajoutait d'abord 25 cc. au magnésium pulvérisé contenu dans la fiole, le reste étant ajouté avec le bromure d'allyle. Il y a une chute très nette du rendement lorsqu'on emploie de la tournure de magnésium ordinaire et l'emploi de magnésium passé au tamis 80 n'augmente pas le rendement. Malheureusement le magnésium pulvérisé commercial que nous avons employé dans quelques expériences, nous a donné des rendements compris entre 62 et 78 0/0. Cet abaissement du rendement doit être dû à une couche d'oxyde. Le magnésium passé au tamis 30 a été employé auparavant par Gilman et

(5) Gilman et Meyers, *Ibid.*, 1923, t. 45, p. 159.

(6) Gilman et Mc Cracken, *Ibid.*, 1923, t. 45, p. 2462; *R. tr. Chim.*, 1927, t. 46, p. 463.

(7) Gilman, Wilkinson, Fishel et Meyers, *Ibid.*, 1923, t. 45, p. 1... Voir aussi Gilman et Meyers, *R. tr. Chim.*, 1926, t. 45, p. 314, pour la critique d'une autre méthode d'analyse. Houben et Bœdler dans une thèse qui n'a pas encore été publiée, ont employé aussi la méthode de titrage acide. Il est intéressant de noter à ce sujet que Meisenheimer et Piper (*D. ch. G.*, 1928, t. 61, p. 708, note 4) ont aussi employé la méthode de titrage acide comme méthode d'analyse avant nos études sur les diverses méthodes permettant de doser quantitativement le réactif de Grignard.

Zoellner (8) pour obtenir des rendements en chlorure de butylmagnésium tert. supérieurs à 65 0/0. Ce magnésium passé au tamis 30 a été préparé dans notre laboratoire et il donne les mêmes rendements élevés un an après sa préparation. Dans les expériences avec $0^{mol},1$, il n'y a pas d'avantage appréciable à employer plus de 2 équivalents de magnésium, ni en prolongeant la durée d'addition du bromure d'allyle au delà d'une heure.

Avec l'iodure d'allyle le rendement n'est que de 53 0/0 dans les conditions où avec le bromure d'allyle il est de 89 0/0.

Cet abaissement du rendement n'est pas inattendu car Gilman et Mc Cracken (6) ont montré qu'avec le même groupement R, le rendement est plus faible avec les iodures qu'avec les bromures.

Résultats des expériences avec $0^{mol},5$. — Pour tous les buts pratiques, les meilleures conditions pour la préparation du bromure d'allylmagnésium dans les expériences avec $0^{mol},5$ sont les suivantes : le bromure d'allyle dans l'éther est ajouté durant une période de 2 heures à 3 atomes de magnésium passé au tamis 30 dans 100 cc. d'éther. La quantité totale d'éther est $7^{mol},5$ ou 385 cc. Il faut agiter rapidement pendant toute la durée de l'expérience ; il n'est pas nécessaire de chauffer soit pendant, soit après l'addition de bromure d'allyle. Dans ces conditions, le rendement est de 90,3 0/0. Les rendements dans les mêmes conditions, mais avec 6 et 5 molécules d'éther, sont respectivement 86,4 0/0 et 82,2 0/0. Lorsque la période d'addition du bromure d'allyle est de 3 heures, le rendement est de 91,9 0/0 et avec une période d'addition de 4 heures, il est de 93,6 0/0. Si on ne peut pas employer le magnésium passé au tamis 30, il est recommandé de se servir de la tournure ordinaire de préférence aux diverses variétés de magnésium commercial pulvérisé. Avec la tournure ordinaire, le rendement est de 79 0/0.

Il faut noter que dans les expériences avec $0^{mol},1$ une heure d'addition et 2 atomes de magnésium sont suffisants, tandis que dans les expériences avec $0^{mol},5$, 2 heures d'addition et 3 atomes de magnésium donnent les meilleurs rendements.

Quelques réactions du bromure d'allylmagnésium. — Afin de vérifier l'exactitude des rendements obtenus dans les essais avec $0^{mol},5$, plusieurs composés connus ont été préparés. Les rendements élevés en ces composés conforment l'exactitude de notre procédé analytique (9). Les résultats de Meisenheimer et de Casper (2) et de Lespieau (2) ont été confirmés très tôt dans cette étude en ajoutant le bromure d'allyle à une solution préparée séparément de bromure d'allylmagnésium. Cette réaction a lieu facilement et rapidement et le diallyle formé a été caractérisé par la formation du

(8) GILMAN et ZOELLNER, *J. Am. chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 425 ; *R. tr. Chim.*, 1928, t. 47 ; voir aussi *Organic Syntheses*, 1928, t. 8, p. 104.

(9) Il y a une erreur (ne dépassant pas 3 0/0) en déterminant le volume total de la solution RMgBr dans les essais avec $0^{mol},5$, car les larges fioles employées n'étaient pas aussi soigneusement graduées que les fioles spéciales (5,6) employées dans les essais avec $0^{mol},1$. Nécessairement, des corrections ont été faites pour le volume occupé par l'excès de magnésium non employé.

tétrabromure correspondant. Dans cette réaction ainsi que dans celles décrites plus bas, la disparition du réactif de Grignard a été déterminée par la réaction colorée de Gilman et Schulze (10) pour les composés organométalliques.

1° *Chlorure de benzyle.* — Quand du chlorure de benzyle est ajouté à un essai avec $0^{mol},5$ de bromure d'allylmagnésium (débarrassé par filtration de l'excès de magnésium) le rendement en Δ^3-buténylbenzène ($C^6H^5CH^2CH^2CH{=}CH^2$) est de 90,5 0/0 de la quantité théorique calculée d'après la quantité réelle de bromure d'allylmagnésium.

Dans une autre expérience, le chlorure de benzyle a été ajouté à $0^{mol},5$ de bromure d'allylmagnésium qui contenait l'excès de 0,5 atome de magnésium. Il est tout à fait probable que le chlorure de benzyle a réagi d'abord avec l'excès de magnésium et non avec le bromure d'allylmagnésium, car les premières $0^{mol},5$ de chlorure de benzyle qui ont été ajoutées ont produit la disparition de tout le magnésium suivant la réaction (IV) :

$$C^6H^5CH^2Cl + CH^2 = CHCH^2MgBr \rightarrow \qquad (III)$$
$$C^6H^5CH^2CH^2CH = CH^2 + MgClBr$$
$$C^6H^5CH^2Cl + Mg \rightarrow C^6H^5CH^2MgCl \qquad (IV)$$
$$C^6H^5CH^2Cl + C^6H^5CH^2MgCl \rightarrow C^6H^5CH^2CH^2C^6H^5 + MgCl^2 \qquad (V)$$

Puis après l'addition d'une quantité plus grande de chlorure benzyle, les réactions (III) et (V) ont eu lieu sans aucun doute puisqu'il a fallu $1^{mol},5$ de chlorure de benzyle avant qu'il n'y ait une réaction colorée (10), ce qui indique la disparition du bromure d'allylmagnésium et du chlorure de benzylmagnésium. Les composés suivants ont été obtenus après avoir traité le produit de la réaction de la façon habituelle : $57^{gr},7$ ou un rendement de 87 0/0 de Δ^3-buténylbenzène (calculé d'après le poids de bromure d'allyle et 65 gr. ou un rendement de 71,35 0/0 de dibenzyle. A ce sujet, il est intéressant de faire remarquer que d'excellents rendements en dibenzyle ont été obtenus dans d'autres travaux en ajoutant un équivalent de chlorure de benzyle à un équivalent de chlorure de benzylmagnésium préparé séparément.

2° *Benzophénone.* — En employant la réaction colorée (10) comme guide semi-quantitatif, nous avons remarqué qu'il fallait $75^{gr},96$ ou $0^{mol},417$ de benzophénone pour réagir avec un de nos essais à $0^{mol},5$ de bromure d'allylmagnésium. Pendant la réaction, la solution prend une coloration rouge vineux très vive. Le rendement en allyldiphénylcarbinol bouillant à 165-170°/6 mm. est de 70 gr. ou 74,9 0/0 du rendement théorique calculé d'après le poids de benzophénone. Cet alcool tertiaire a été identifié en en oxydant une partie en acide β-hydroxy-β,β-diphénylpropionique.

3° *Acétophénone.* — Le rendement en allylméthylphénylcarbinol obtenu dans cette expérience est de 80,2 0/0 du rendement théo-

(10) GILMAN et SCHULZE, *J. Am. chem. Soc.*, 1925, t. **47**, p. 2002; *Bull Soc. chim.*, 1927, t. **41**, p. 1479.

rique, calculé d'après la quantité d'acétophénone ajoutée jusqu'à ce que l'on obtienne une réaction colorée négative;

4° *Anhydride carbonique.* — Houben (11) a préparé l'acide vinylacétique $CH^2=CHCH^2COOH$ avec un rendement de 11 0/0 en ajoutant de l'anhydride carbonique *pendant* la préparation du bromure d'allylmagnésium. Dans une de nos expériences lorsque le bromure d'allylmagnésium préparé indépendamment et mis en solution dans l'éther a été ajouté à de l'anhydride carbonique gazeux, le rendement en acide vinylacétique a été de 21,7 0/0. Toutefois, ce rendement est très peu satisfaisant étant donnés les rendements élevés en acide que donne en général cette réaction (12). Le produit de la réaction contient des quantités considérables d'huiles non acides. La formation de ces huiles peut être due à des réactions secondaires très rapides conduisant à la production de cétones, d'alcools et peut-être d'éthers, à cause de la grande réactivité du bromure d'allylmagnésium. L'étude de cette réaction particulière est continuée.

Discussion des résultats.

Les difficultés rencontrées jusqu'ici pour obtenir les halogénures d'allylmagnésium sont dues sans aucun doute à la très grande activité de l'halogène dans les halogénures d'allyle. Comme une conséquence de cette grande activité, la réaction de couplage illustrée par la réaction (II) a lieu avec formation d'un composé R–R et la disparition d'une partie ou de tout le composé RMgX. Toutefois, malgré la grande réactivité du chlore dans le chlorure de benzyle, il est possible de préparer le chlorure de benzylmagnésium avec d'excellents rendements (95 0/0) par les procédés classiques habituels (6). Il est raisonnable d'espérer que d'autres composés RX très réactifs pourront maintenant être obtenus avec de meilleurs rendements lorsqu'on suivra les conditions générales indiquées ici. Deux composés qui ont donné des rendements très faibles en composés RMgX sont le chlorure de benzhydryle (13), $(C^6H^5)^2CHCl$ et le chlorure de cinnamyle (14). Déjà des rendements très satisfaisants eu chlorure de butylmagnésium tert. ont été obtenus par l'emploi de quelques-unes des conditions générales données ici (8).

La méthode actuelle de préparation du bromure d'allylmagnésium présente deux avantages sur la première. Premièrement, on connaît un certain nombre de composés qui agissent comme catalyseurs négatifs dans la préparation des réactifs de Grignard, et il est évidemment que de tels composés retardent et gênent la formation du bromure d'allylmagnésium. Deuxièmement, la première méthode employée pour les réactions avec le bromure d'allyl-

(11) Houben, *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 2897.
(12) Gilman et Parker, *J. Am. chem., Soc.*, 1924, t. 46, p. 2816. Voir aussi, *Organic Syntheses*, 1925, t. 5, p 75; publié par John Wiley and sons, New-York.
(13) Gilman et Kirby, *Ibid.*, 1926, t. 48, p. 1733.
(14) Gilman et Harris, *Ibid.*, 1927, t. 49, p. 1825.

magnésium est, dans beaucoup de cas, pénible et très longue. Ceci est particulièrement vrai pour les réactions dans lesquelles le produit intermédiaire est peu soluble. Dans de tels cas, le magnésium très fin doit être ajouté lentement et à des intervalles de temps assez longs pour éviter que le magnésium ne soit englobé par le produit de la réaction. De plus, la plupart de ces réactions une fois commencées ne doivent pas être interrompues (15). La méthode actuelle ne présente aucun de ces inconvénients. Toutefois, il est recommandé de séparer le bromure d'allylmagnésium de l'excès de magnésium lorsqu'on emploie cette méthode afin d'éviter le retard de l'hydrolyse après une réaction, à cause du temps nécessaire pour dissoudre l'excès de magnésium. Le dégagement vif d'hydrogène pendant l'hydrolyse rend nécessaire d'ajouter très lentement l'agent hydrolysant.

Il est intéressant de noter que le bromure d'allylmagnésium paraît être tout à fait stable (16). Un échantillon conservé dans un flacon ordinaire pendant 7 mois donne encore une réaction colorée positive très intense (16).

Sommaire.

Les conditions optima pour la préparation indépendante du bromure d'allylmagnésium avec d'excellents rendements sont décrites.

(Ames, Iowa, U. S. A.)

N° 137. — L'oxydation des acides méthylpentoniques par l'acide azoteux, et les produits de réduction de lactone 5-cétorhamnonique (1); par **E. VOTOČEK** et **L. BENEŠ**.

(15.10.1928.)

Il y a bien des années, le premier de nous, en collaboration avec M. J. Červený, s'occupait de l'action oxydante de l'acide azoteux sur diverses classes de sucres (sucres-alcools, aldoses, cétoses). On avait pu constater que les sucres-alcools fournissaient un mélange d'aldoses et de cétoses, et que les aldoses se transformaient, sous l'action prolongée de l'acide azoteux, en un acide aldonique ou même un biacide correspondant. Comme terme intermédiaire, il se forme un peu d'acide aldéhydique, ainsi qu'il a pu être prouvé lors de l'oxydation du glucose ordinaire. Les très intéressants résultats obtenus dans les années dernières par M. H. Kiliani lors de l'oxydation des sucres par l'acide azotique concentré à température ordi-

(15) JAWORSKI, *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 435. Ce mémoire donne la technique générale de l'ancienne manière si fréquemment employée de faire les réactions avec le bromure d'allylmagnésium.

(16) Les réactifs de Grignard sont stables lorsqu'ils ne sont pas exposés à l'air. Voir GILMAN et MEYERS, *J. Ind. Eng. Chem.*, **1923**, t. **15**. p. 61.

(1) Présenté à la Česká Akademie Académie tchèque des Sciences le 6 mai 1927

naire, nous ont incités à reprendre l'étude de l'action des acides azoteux sur les corps appartenant à la classe des sucres. Nous avons notamment cherché à établir la manière de laquelle se comportent vis-à-vis de notre réactif les divers acides méthylpentoniques, car avec l'un deux, l'acide *l*-rhamnonique, M. Kiliani avait obtenu un acide cétonique très intéressant, l'acide cétorhamnonique, chez lequel il suppose la fonction cétone au voisinage du groupe méthyle, comme le montre la formule de structure suivante :

$$CH^3-CO-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CO^2H$$

La préparation de tels acides 5-cétométhylpentoniques présentait un grand intérêt pour nous, car on pouvait s'attendre à voir apparaître de nouveaux méthylpentoses aldéhydiques dans la réduction des lactones correspondantes. Ces nouveaux sucres différeraient des méthylpentoses connus jusqu'à présent par la configuration stéréochimique au carbone-5, contigu au groupe méthyle. Dans le passage de CO en CH(OH), le carbone intéressé redevient, en effet, asymétrique, ce qui fait prévoir la formation de deux acides dont la configuration stéréochimique au carbone-5 est inverse, c'est-à-dire + — ou — + :

CO^2H		1 CO^2H		CO^2H
CH(OH)		2 CH(OH)		CH(OH)
CH(OH)	←	3 CH(OH)	→	CH(OH)
CH(OH)		4 CH(OH)		CH(OH)
H–C–OH		5 CO		HO–C–H
CH^3		6 CH^3		CH^3

Nos expériences relatives à l'action de l'acide azoteux et des acides méthylpentoniques portaient sur les lactones *l*-rhamnonique, rhodéonique et fuconique. Dans tous ces cas, nous avons pu constater la formation d'un acide réducteur, fournissant avec l'iode et un alcali déjà à froid un précipité abondant d'iodoforme. Cela dénote la présence du groupement CH^3CO dans l'acide formé par l'oxydation, et fait voir que l'allure de nos oxydations est analogue à celle de l'oxydation effectuée par M. Kiliani au moyen de l'acide azotique concentré et froid. La lactone cétorhamnonique se séparait en cristaux, tandis que les acides cétorhodéonique et cétofuconique restaient en solution, de sorte qu'il faudra élaborer une méthode permettant leur isolement à l'état pur. Notre lactone céto-*l*-rhamnonique se révéla identique à la cétolactone de M. Kiliani : Elle formait des cristaux incolores fondant à 196°, elle fournissait une *p*-nitrophénylhydrazone cristalline jaune, de point de fusion 176°, et présentait en solution aqueuse (après 6 heures de repos) $[\alpha]_D = -24°,7$. L'analyse élémentaire a également fourni des chiffres répondant à la formule $C^6H^8O^5$.

La matière première pour la préparation de la lactone cétorhamnonique étant assez coûteuse, nous avons cherché à élaborer l'oxydation de la lactone *l*-rhamnonique par l'acide azoteux de manière à obtenir des rendements maximum. Nous y avons réussi : nous avons trouvé, en effet, que le procédé le plus avantageux est de traiter la lactone initiale exactement par une molécule d'acide azoteux en solution aussi concentrée que possible. Nous obtenions de cette manière une oxydation très régulière, dans laquelle les résultats variaient très peu, les rendements en lactone cétorhamnonique cristallisée étant de 61,0 à 71,5 p. pour 100 p. de lactone rhamnonique employée. Notre méthode est donc plus avantageuse que celle de M Kiliani dans laquelle cet auteur obtenait 56,9 p. au maximum pour 100 p. de lactone rhamnonique.

La réduction de la lactone cétorhamnonique à l'amalgame de sodium a déjà été effectuée par M. Kiliani. Elle lui a fourni une lactone méthylpentonique qui, en solution aqueuse fraîche, présentait un pouvoir rotatoire très élevé : $[\alpha]_D = -84°,9$ ou $-87°,7$, et qui ne diminuait que lentement pour aboutir à $[\alpha]_D = -50°$ après 16 heures. L'auteur décrit en outre quelques dérivés de cette lactone, tels que le sel de brucine, la phénylhydrazide et l'hydrazide simple. Il considère la lactone à pouvoir rotatoire élevé comme la lactone d'un nouvel acide méthylpentonique, stéréoisomère de l'acide *l*-rhamnonique et différant de celui-ci uniquement par la configuration inverse au carbone-5, donc :

$$\begin{array}{ccccccccc} & & OH & & OH & & H & & OH \\ & & | & & | & & | & & | \\ HOOC & - & C & - & C & - & C & - & C-CH^3 \\ & & | & & | & & | & & | \\ & & H & & H & & OH & & H \end{array}$$

Il lui donne le nom d'acide guléonique. Dans les eaux-mères de la lactone à pouvoir rotatoire haut, M. Kiliani suppose l'acide *l*-rhamnonique.

Nous avons également effectué la réduction à l'amalgame de sodium de notre lactone cétorhamnonique cristallisée, en nous tenant exactement au mode opératoire indiqué par M. Kiliani. L'étude approfondie des produits methylpentosiques obtenus nous a toutefois montré que l'opinion émise par M. Kiliani au sujet de la lactone à pouvoir rotatoire élevé, obtenue dans la réduction, est erronée. D'après nos nombreux essais, cette lactone n'est pas stéréoisomère de la lactone rhamnonique ordinaire, c'est-à-dire n'est pas la lactone d'un nouvel acide méthylpentonique, mais constitue un isomère de structure qui ne diffère de la lactone rhamnonique ordinaire que par la nature de son anneau lactonique. En d'autres mots, c'est une autre lactone de l'acide *l*-rhamnonique. L'établissement de ce fait nous a coûté beaucoup de travail, car les deux lactones rhamnoniques forment volontiers des cristaux mixtes qui ne se laissent séparer en leurs constituants que très difficilement.

Le premier désaccord avec l'opinion de M. Kiliani que la lactone à pouvoir rotatoire élevé est une lactone guléonique, apparut immédiatement lors de sa réduction ultérieure à l'amalgame de

sodium. Au lieu du nouveau méthypentose voulu (gulométhylose), cette réduction nous a donné seulement du rhamnose. Ce résultat inattendu nous a naturellement décidés à une étude très approfondie des lactoncs résultant de la réduction à l'amalgame de sodium de la lactone cétorhamnonique, et nous a conduits à la conclusion citée plus haut.

Nous avons d'ailleurs pu prouver directement que la prétendue lactone guléonique de M. Kiliani n'est autre chose qu'une lactone rhamnonique. Voici comment : La lactone rhamnonique ordinaire, a été transformée en sel sodique par addition, à température ordinaire, d'une quantité équivalente de soude caustique normale. La solution du sel sodique a ensuite été additionnée d'un équivalent d'acide sulfurique deux fois normal. La liqueur a été évaporée au bain-marie jusqu'à ce qu'elle ait donné une bouillie (sulfate de sodium), de laquelle l'acide rhamnonique a été extrait à la température ordinaire par de l'alcool à 85 0/0. Le filtrat alcoolique a été évaporé dans le vide à la consistance d'un sirop peu épais, qui a été abandonné à température ordinaire jusqu'au lendemain. Les cristaux obtenus présentaient les mêmes propriétés optiques que celles indiquées par M. Kiliani pour la prétendue lactone guléonique. Ils possédaient un pouvoir rotatoire très élevé : $[\alpha]_D = -92°$ qui diminuait très lentement pour aboutir, au bout de deux jours, à la valeur $[\alpha]_D = -34°$, différant peu du pouvoir rotatoire final de la lactone rhamnonique ordinaire.

Après nous être convaincus que pour la séparation par simple cristallisation des deux produits de réduction de la lactone rhamnonique il y a peu de chance, nous avons converti ces produits en phénylhydrazides. Ici, la séparation a pu être réalisée, car les solutions alcooliques abandonnaient constamment la phénylhydrazide *l*-rhamnonique de p. de f. 195°, difficilement soluble et facilement cristaliisable, la même qui s'obtient avec la lactone rhamnonique ordinaire.

Des eaux-mères phénylhydrazidiques, résultant de la séparation du mélange lactonique et qui ne séparaient plus de phénylhydrazide rhamnonique, nous avons préparé, par chauffage de plusieurs heures avec de l'eau de baryte, le méthylpentonate de baryum correspondant, duquel nous avons mis en liberté l'acide ou plutôt la lactone. Elle a été cristallisée et différait des lactones rhamnoniques d'une part par ses pouvoirs rotatoires initial et final qui étaient respbctivement $[\alpha]_D = -58°,3$ et $[\alpha]_D = -38°,3$, d'autre part par le fait de ne pas séparer de phénylhydrazide en solution alcoolique. Cette lactone est évidemment le stéréoisomère attendu de la lactone rhamnonique. c'est-à-dire la lactone gulométhylonique (I) : car elle a fourni lors de la réduction à l'amalgame de sodium un méthylpentose qui différait tout à fait du rhamnose par le fait d'être lévogyre et par les propriétés de son osazone. C'est le *d*-gulométhylose prévu (II).

Il résulte de ce qui précède que la réduction de la lactone cétorhamnique par l'amalgame de sodium fournit, d'accord avec la théorie, deux acides méthylpentoniques stéréoisomères, soit l'acide *l*-rhamnonique et l'acide gulométhylonique. Le premier de ces pro-

```
   COOH                         CH(O)
    |                            |
  H-C-OH                       H-C-OH
    |                            |
  H-C-OH                       H-C-OH
    |          (I)               |          (II)
 HO-C-H                       HO-C-H
    |                            |
  H-C-OH                       H-C-OH
    |                            |
   CH3                          CH3
```

duits est en proportion absolument prépondérante. Le rendement en acide gulométhylonique ne faisait que 5 0/0 (calculé pour la lactone cétorhamnonique initiale), tout le reste était de l'acide *l*-rhamnonique.

Nous nous proposons de continuer l'étude des produits de réduction de la lactone cétorhamnonique aussitôt que nous nous serons procuré des quantités un peu considérables de rhamnose cristallisé.

Partie expérimentale.

Préparation de la lactone rhamnonique. — Nous l'avons effectuée en faisant agir l'eau bromée sur le rhamnose cristallisé, préparé à notre laboratoire à partir des graines d'Avignon. Voici le pouvoir rotatoire de notre lactone : au début $[\alpha]_D = -43°,0$, à la fin $[\alpha]_D = -37°,5$.

Oxydation des lactones méthylpentoniques au moyen d'acide azoteux. — Dans nos premiers essais, nous faisions passer dans les solutions concentrées des lactones et entourées de glace, des vapeurs nitreuses obtenues en chauffant de l'anhydride arsénieux avec de l'acide azotique ($d = 1,35$). On introduisait ces vapeurs jusqu'à ce que la liqueur ait pris une couleur bleu foncé. Dans tous les cas (chez les lactones rhamnonique, rhodéonique et fuconique), nous obtenions une solution qui réduisait fortement la liqueur de Fehling à chaud, et qui, par conséquence, renfermait un acide carbonylo-carboxylique. Avec les dérivés rhamnonique et rhodéonique, nous nous sommes assurés que l'addition d'une solution d'iode dans IK avec alcalinisation ultérieure par KOH, produit, déjà à la température ordinaire, un précipité abondant d'iodoforme.

La cristallisation directe dans la liqueur de réaction ne réussit qu'avec le dérivé rhamnonique. L'étude de ce produit a montré qu'il est identique à la lactone 5-cétorhamnonique, obtenue par M. Kiliani dans l'oxydation de la lactone rhamnonique à l'acide azoté à froid. Voici ses caractères : L'analyse élémentaire, opérée sur 0gr,1768 gr. substance :

	C 0/0	H 0/0
A révélé........................	44.83	5.35
La théorie pour $C^6H^8O^5$ exige	44.98	5.04

Le point de fusion du produit purifié par simple lavage (à l'eau et à l'alcool) était à 190°, il concordait donc avec le chiffre indiqué

par M. Kiliani (188°). La cristallisation de ce produit dans l'alcool à 96 0/0 bouillant a fait accroître ce point de fusion d'assez peu, c'est-à-dire à 196°.

Pouvoir rotatoire de la lactone cétorhamnonique : 1gr,0010 de substance ont été ramenés dans l'eau à 20 cc. et examinés dans un tube de 20 cm. de longueur au saccharimètre de Frič. La solution était lévogyre, le pouvoir rotatoire ne diminuait que faiblement, comme le montrent les chiffres suivants :

Temps	$[\alpha]_D$
0	— 25°7
2 heures	— 25,7
2 h. 30 m	— 24,7
6 heures	— 24,7

Titrage de la lactone : 0gr,2632 de substance desséchée à l'air ont consommé dans deux essais concordants 16cc,9 de soude caustique $n/10$. La théorie pour $C^6H^8O^5$ demande 16cc,5 $n/10$ NaOH.

p-Nitrophénylhydrazone : Elle a été obtenue par mélange, en pro portions moléculaires, de solutions aqueuses de lactone cétorhamnonique et de chlorhydrate de *p*-nitrophényihydrazine (1 : 20). L'hydraxone jaune, cristalline, a été lavée à l'eau. Elle fondait à 176° et gardait ce point de fusion même après cristallisation dans l'alcool à 96 0/0. Etant donné que M. Kiliani avait indiqué pour sa *p*-nitrophénylhydrazone cétorhamnonique le point de fusion 150°, nous avons préparé, en vue de vérifier notre chiffre, la *p*-nitrophénylhydrazone à partir d'une lactone cétorhamnique obtenue d'après la méthode de M. Kiliani (par oxydation de la lactone rhamnonique à l'azide azotique froid concentré). Ici encore, nous avons trouvé le point de fusion à 176°, ce qui prouve l'identité des deux produits comparés.

Le rendement en lactone cétorhamnonique observé en procédant comme il a été décrit plus haut, variait considérablement, et dans certains cas, la liqueur n'a séparé qu'une très faible quantité d'acide cétorhamnonique. C'est ce qui nous a déterminé à effectuer des expériences systématiques, dans lesquelles la lactone rhamnonique n'était en présence que d'une molécule d'acide azoteux, et dans lesquelles nous variions la concentration de la solution rhamnolactonique et la manière de laquelle étaient mis en contact les corps réagissants. Dans le premier essai figurant au tableau, on a introduit dans une suspension de lactone rhamnonique dans l'eau, la quantité d'anhydride azoteux correspondant à 1 molécule. Dans tous les autres essais du tableau, on a préparé une solution aqueuse d'acide azoteux, à laquelle on ajoutait la lactone rhamnonique finement pulvérisée. Au bout d'un certain temps, la lactone entrait en solution. La liqueur, abandonnée à la température d'eau froide, séparait, après 1-2 heures, la lactone cétorhamnonique avec boursouflement simultané du mélange réactionnel. Au bout de 16 heures le produit a été essoré, lavé d'abord avec un peu d'eau froide, puis à l'alcool de 96 0/0, desséché sur uue assiette poreuse, et pesé.

Eau en cc.	Lactone rhamnonique en gr.	Anhydride azoteux en gr.	Rapport moléculaire $C^6H^{10}O^5$; HNO^2	Cétolactone en gr.	Rendement en cétorhamnolactone en 0/0
20	20	9,4	1 : 1	8,1	40.5
10	10	4,7	1 : 1	5,8	58.0
10	10	4,7	1 : 1	4,6	46.0
10	10	4,7	1 : 1	6,0	60.0
20	20	9,4	1 : 1	11,8	59.0
20	20	9,4	1 : 1	11,0	55.0
18	20	9,4	1 : 1	12,4	62.0
18	20	9,4	1 : 1	12,9	64.5
18	20	9,4	1 : 1	14,3	71.5
18	20	9,4	1 : 1	14,0	70.0
18	20	9,4	1 : 1	12,3	62.5
18	20	9,4	1 : 1	12,2	61.0

Le tableau ci-dessus fait voir que la meilleure façon d'oxyder la lactone rhamnonique en lactone cétorhamnonique est la suivante : Dans 18 gr. d'eau refroidie on introduit 9^{gr},4 de N^2O^3 (1 molécule d'acide azoteux), puis on ajoute 20 gr. de rhamnolactone finement pulvérisée (1 molécule), et on abandonne le mélange à la température ordinaire dans un vase entouré d'eau froide.

Réduction de la lactone cétorhamnonique par l'amalgame de sodium. — Nous opérions suivant les indications de M. Kiliani (*D. ch. G.*, t. **55**, p. 2823) : 32 gr. de lactone cétorhamnonique ont été transformés en sel sodique par dissolution, à la température ordinaire, dans 900 cc. de soude caustique *n*/5 environ. La neutralisation a été poursuivie à la phénolphtaléine, et l'on ajoutait l'alcali jusqu'à ce que la teinte rouge se fût maintenue même après un repos d'un quart d'heure. Après avoir dilué par 100 cc. d'eau, entouré de glace, saturé de CO^2, on introduisait lentement de l'amalgame de sodium à 3 0/0, tout en continuant l'introduction de CO^2. Il a fallu 640 gr. d'amalgame pour faire disparaître pratiquement le pouvoir réducteur vis-à-vis de la liqueur de Fehling. Dans une prise d'essai, on a dosé le sodium (sous la forme de NaCl), après quoi la liqueur a été additionnée d'acide sulfurique en quantité nécessaire pour former le sulfate de sodium. La liqueur a été évaporée au B.-M. jusqu'à la consistance d'une bouillie. La matière organique a été épuisée à l'alcool de 85 0/0, et le filtrat alcoolique a été concentré dans le vide à température douce (30-35°) jusqu'à apparition de premiers cristaux exempts de cendres. Abandonné à la température ordinaire, le sirop léger séparait de nouvelles quantités de substance cristallisée. De cette manière, nous avons obtenu quatre portions cristallines. Chacune d'elles a été soumise à une nouvelle cristallisation dans l'alcool à 85 0/0, et le pouvoir rotatoire de chaque nouvelle portion a été déterminé polarimétriquement.

Toutes les fractions tournaient à gauche, leur pouvoir rotatoire initial était de beaucoup plus élevé que celui de la lactone rhamnonique ordinaire, c'est-à-dire respectivement $[\alpha]_D = -99^\circ,1$, $-76^\circ,1$, $-73^\circ,9$, $-64^\circ,9$ et $-50^\circ,9$.

En tenant compte du mémoire de M. Kiliani cité plus haut, nous envisagions ces fractions à pouvoir rotatoire élevé au début comme étant la lactone guléonique de cet auteur. Pour en préparer le sucre voulu (gulométhylose), nous avons opéré la réduction à l'amalgame de sodium de la fraction de tête, celle dont le pouvoir rotatoire initial était le plus élevé de tous.

Réduction en méthylpentose des lactones à pouvoir rotatoire très élevé. — 4gr,1 de lactone très fortement lévogyre en solution fraîche ont été réduits suivant le procédé classique à l'amalgame de sodium de 3 0/0, en ayant soin de maintenir une faible acidité à l'aide de H^2SO^4. Il a fallu 60 gr. d'amalgame pour la réduction. La liqueur réactionnelle, neutralisée par NaOH (indicateur phénolphtaléine) a été concentrée à la consistance d'un sirop, dont on a extrait le sucre par l'alcool chaud de 96 0/0. Cette opération, visant à l'élimination des sels sodiques, a été répétée plusieurs fois. Elle a fini par donner 4gr,2 d'un sirop sucré épais. En solution aqueuse, le sucre était faiblement dextrogyre et donnait une belle *p*-bromophénylosazone jaune, fondant à 221°, c'est-à-dire pratiquement à la même température que l'osazone correspondante du rhamnose. La solution précipite également par la dihydrazine de Braun (diphénylméthane-diméthyl-di-hydrazine), ainsi que le fait le rhamnose. Une prise d'essai du sirop additionnée d'acide acétique anhydre, séparait, déjà après un jour, des cristaux fort luisants, dont la proportion augmentait, en sorte que l'échantillon s'est entièrement pris en cristaux. Amorcée par cette masse cristalline, la totalité du sirop a été amenée à la cristallisation. La détermination du pouvoir rotatoire a montré que ces cristaux sont du rhamnose ordinaire, car l'$[\alpha]_D$ était égal à $+9^\circ,5$.

De même la phénylosazone préparée à partir du sirop avant la cristallisation, présentait les caractères de la phénylosazone du rhamnose (F. 184°, solubilité considérable dans l'acétone).

Le produit principal de réduction de la lactone cétorhamnonique par l'amalgame de sodium est donc l'acide *l*-rhamnonique. Les eaux-mères après la séparation du rhamnose cristallisé étaient en quantité insuffisante pour rechercher la présence éventuelle d'un second méthylpentose. C'est ce qui nous a obligé à effectuer la réduction de la lactone cétorhamnonique sur une échelle plus grande.

Deuxième réduction de la lactone cétorhamnonique. — 125 gr. de lactone ont été réduits à l'amalgame de sodium de la manière indiquée ci-dessus. En cristallisant la lactone méthylpentonique obtenue, on a pu la séparer en une série de fractions : La fraction I, au poids 33 gr. présentait un pouvoir rotatoire initial $[\alpha]_D = -48^\circ,4$, la fraction II, au poids de 20 gr. tournait en solution fraîche $[\alpha]_D = -45^\circ,8$, la fraction III, pesait 7 gr., la fraction IV, enfin pesait 13gr,5 et possédait un pouvoir rotatoire initial $[\alpha]_D = -35^\circ,6$. Ces diverses fractions ont été soumises à une nouvelle cristalli-

sation (soit dans l'alcool à 85 0/0, soit dans l'acétone ce qui a fourni des fractions moindres à pouvoir rotatoire changé. Voici le tableau de ces fractions (page 1337).

Chez les premières fractions R. f. signifie la valeur à laquelle le pouvoir rotatoire est descendu dans 24 heures au maximum, tandis que chez les fractions ultérieures (fractions finales du tableau) le pouvoir rotatoire a été poursuivi pendant un temps assez prolongé (il a été mesuré jusqu'après 58 jours). Indiquons en détail les valeurs trouvées pour ces fractions :

Fraction I''' (poids 1gr,7, F. 186-189°). Solution de 0gr,2153 dans 16 cc. d'eau, saccharimètre Frič, tube 10 cm. Pouvoir rotatoire :

Temps	$[\alpha]_D$
0	— 66°2
3 heures	— 66,2
18 —	— 66,2
14 jours	— 58,6
18 —	— 56,0
58 —	— 56,0

Fraction II''' (poids 6 gr. F. 144°). Solution de même concentration que ci-dessus. Pouvoir rotatoire :

Temps	$[\alpha]_D$
0	— 48°4
3 jours	— 48,4
7 —	— 48,4
11 —	— 45,9
51 —	— 45,9

Fraction III''' (poids 4gr,6, F. 156°). Solution de même concentration que ci-dessus. Pouvoirs rotatoires :

Temps	$[\alpha]_D$
0	— 56°0
7 jours	— 56,0
11 —	— 53,5
15 —	— 50,9
55 —	— 50,9

Fraction IV'' (poids 2gr,5, F. 138°). Solution de même concentration que ci-dessus. Pouvoirs rotatoires :

Temps	$[\alpha]_D$
0	— 48°4
3 jours	— 48,4
7 —	— 43,3
8 —	— 42,0
11 —	— 40,8

Le tableau de fractionnement donné p. 1337 fait voir que le

I R.i. = — 48°4 II R.i. = — 45°8 III IV R.i. = — 35
R.f. = — 30

à 85 0/0 alcool à 96 0/0

Ia R.i. = — 50°9 IV' R.i. = — 43
R.f. = — 50,9 R.f. = — 43

acétone alcool à 85 0/0

IV'' R.i. = — 48
R.f. = — 4

I' R.i. = — 56°0 II' R.i. = — 48°4 III' R.i. = — 43°3
R.f. = — 56,0 R.f. = — 48,4 R.f. = — 43,3

à 85 0/0 alcool à 85 0/0 alcool à 85 0/0

I'' R.i. = — 63°7 II'' R.i. = — 48°4 III'' R.i. = — 48°4
R.f. = — 63,7 R.f. = — 48,4 R.f. = — 48,4

à 85 0/0 alcool à 85 0/0 alcool à 85 0/0

I''' R.i. = — 66°2 II''' R.i. = — 48°4 III''' R.i. = — 56°0
R.f. = — 56,0 R.f. = — 48,4 R.f. = — 50,9

alcool absolu

II'''' R.i. = — 48°4
R.f. = — 45,9

produit obtenu par la réduction de la lactone eétorhamnonique doit être un mélange de plusieurs lactones, car le pouvoir rotatoire final de plusieurs de ces fractions avait une valeur supérieure à celle que présente la lactone rhamnonique ordinaire. Pour certaines fractions l'abaissement du pouvoir rotatoire gauche était fort lent, ce qui dénote une délactonisation très lente, ne correspondant pas à celle de la lactone rhamnonique ordinaire c'est-à-dire γ, mais à une autre lactone rhamnonique. Le fait qu'un même acide aldonique peut fournir, suivant les conditions, plus d'une lactone, n'est pas isolé, comme le montrent par exemple les observations de M. J. U. Nef (2) d'une part et celles de M. Tollens (3) de l'autre. Nous nous proposons d'étudier à fond la question de savoir quelles sont les circonstances qui interviennent dans la formation de ces diverses lactones.

Le tableau de fractionnement montre encore que le pouvoir rotatoire de la fraction 11' ne subissait aucun changement dans la cristallisation de cette fraction, quoique cette dernière n'était pas une espèce chimique, comme nous l'a montré l'examen ultérieur des phénylhydrazides. Il faut croire qu'il y a formation de cristaux mixtes qui ne se laissent pas séparer en leurs constituants par cristallisation, fait qui a également été observé par M. Nef chez d'autres lactones aldoniques.

Puisqu'il n'a pas été possible d'effectuer la séparation de ces lactones par simple cristallisation, et que nous visions avant tout à la séparation de l'acide rhamnonique et de l'acide gulométhylonique supposé dans le mélange, nous avons transformé les diverses fractions lactoniques en phénylhydrazides.

Préparation et séparation des phénylhydrazides. — On dissolvait 1 partie de lactone dans 8 parties d'alcool à 96 0/0, on ajoutait 1 partie de phénylhydrazine fraîchement distillée, et on abandonnait le tout à la température ordinaire. Le plus souvent la séparation des cristaux de phénylhydrazide commençait déjà au bout de 3 heures. Le jour suivant, le produit a été isolé par essorage et cristallisation dans l'alcool à 85 0/0.

Déjà l'examen de la phénylhydrazide correspondant à la fraction lactonique II'''' (pouvoir rotatoire final $[\alpha]_D = -45°,9$) a montré qu'il s'agit d'un mélange. Elle se laissait, en effet, séparer par cristallisation en une phénylhydrazide à point de fusion élevé, 195-196°, et des fractions fondant beaucoup plus bas, dont — après les avoir réuni aux eaux-mères de la phénylhydrazide brute de cette fraction — on a pu isoler une phénylhydrazide fondant déjà à 153°.

La phénylhydrazide de point de fusion 195-196° n'était autre chose que la phénylhydrazide rhamnonique déjà connue. La phénylhydrazide à point de fusion inférieur devait, suivant sa formation, correspondre à son stéréoisomère, l'acide gulométhylonique. Nous avons dédoublé la phénylhydrazide à point de fusion élevé par ébullition avec de l'eau et de la benzaldéhyde, ce qui nous a fourni une lactone rhamnonique qui présentait, en solution aqueuse, un

(2) *Lieb. Ann.* t. 403, p. 204.
(3) *Lieb. Ann.*, t. 271, p. 83.

pouvoir rotatoire presque constant, comme le fait voir la table suivante (solution à 5 0/0, polarimètre circulaire) :

Temps	$[\alpha]_D$
0	— 41°2
1 heure	— 41,2
20 heures	— 41,2
—	— 41,6
24 jours	— 41,8

La quantité de la phénylhydrazide à point de fusion inférieur étant trop faible, nous avons réuni toutes les fractions lactoniques pour les transformer en phénylhydrazides de la manière décrite ci-dessus. La phénylhydrazide cristallisée brute a de nouveau été séparée par cristallisation dans l'alcool à 85 0/0 en phénylhydrazide rhamnonique (point de fusion élevé) et une phénylhydrazide sirupeuse n'abandonnant pas de cristaux.

La phénylhydrazide cristallisée à point de fusion 195-196°, comme aussi la phénylhydrazide des eaux-mères, ont été dédoublées par une ébullition de 10 heures avec de l'eau de baryte. Après élimination de la phénylhydrazine au moyen de l'éther, et du baryum au moyen de l'acide sulfurique dilué, la première hydrazide (F. 195-196°) nous a donné un sirop qui séparait des cristaux de lactone à pouvoir rotatoire élevé. Le pouvoir rotatoire s'abaissait lentement à $[\alpha]_D = -31°,0$ comme le montrent les chiffres suivants (solution à 2,35 0/0, polarimètre circulaire Fric) :

Temps	$[\alpha]_D$
0	— 68°6
16 heures	— 38,3
23 h. 30 m	— 35,3
2 jours 1/2	— 34,0
6 jours	— 34,0

Ces propriétés optiques concordaient avec celles que nous avons observées sur la rhamnolactone obtenue de la manière suivante : La lactone rhamnonique a été transformée en sel barytique par titrage à chaud au moyen de l'eau de baryte. Après élimination du baryum par H^2SO^4 étendu, le filtrat a été concentré par évaporation au B.-M jusqu'à ce qu'il se fût pris en cristaux par refroidissement. Après dessiccation sur une assiette poreuse, les cristaux ont été soumis à un examen polarimétrique. Une solution aqueuse à 5 0/0, examinée au polarimètre circulaire Fric présentait des pouvoirs rotatoires suivants :

Temps	$[\alpha]_D$
0	— 65°0
0	— 65,2
15 minutes	— 64,7
—	— 64,5
23 heures	— 37,2
48 —	— 36,6
13 jours	— 35,0
—	— 34,8

Quant à la phénylhydrazide sirupeuse citée plus haut, elle a été transformée en lactone de la même façon que la phénylhydrazide cristallisée. La lactone obtenue cristallisait bien plus difficilement que la précédente. Pour isoler les cristaux, la bouillie a été délayée avec de l'alcool à 96 0/0, et essorée. Ces cristaux ne présentaient pas un point de fusion net; ils suintaient déjà à 103°, mais la fusion intégrale s'effectuait seulement à 153°. A la différence des lactones rhamnoniques, la lactone en question ne séparait pas de phénylhydrazide en solution alcoolique à 96 0/0. Son pouvoir rotatoire a été trouvé :

Temps	$[\alpha]_D$
0	— 58°3
0	— 58,6
90 minutes	— 58,3
—	— 58,3
16 heures	— 46,6
22 —	— 42,3
24 —	41,6
41 —	— 39,0
2 jours	— 39,0
—	— 38,3
4 —	— 39,0
—	— 38,3
7 —	— 38,3

Réduction des lactones provenant des phénylhydrazides. — 1° Nous avons d'abord réduit à l'amalgame de sodium les eaux-mères obtenues dans la cristallisation de la lactone à point de fusion bas. Le sirop de méthylpentose formé avait une saveur sucrée et réduisait la liqueur de Fehling. Une solution renfermant 1gr,2 de matière sèche réductrice dans 100 cc. d'eau tournait :

Temps	$[\alpha]_D$
0	— 17°1
30 minutes	— 17,5
4 heures	— 18,3
—	— 18,7
44 —	— 19,1

Le sirop sucré fournissait avec l'acétate de phénylhydrazine une osazone huileuse qui se laissait puriller par des cristallisations réitérées dans l'alcool très faible. Elle fondait alors entre 140° et 142° c'est-à-dire beaucoup plus bas que la phénylosazone de rhamnose. Elle était jaune pâle et différait de la phénylosazone de rhamnose par son pouvoir rotatoire : 0gr,076 de cette osazone dissous dans 7 cc. du mélange pyridino-alcoolique de Neuberg ont été examinés au polarimètre circulaire Friè en employant un tube de 10 cm. et, comme source de lumière, une lampe à arc. Nous avons trouvé ainsi $\alpha = -0°,23$ ce qui correspond à $\alpha = -0°28'$ pour 0gr,2 d'osazone dans 10 cc. de solvant. Cette valeur diffère absolu-

ment de celle $\alpha = +1°30'$ que donne la phénylosazone du rhamnose dans les mêmes conditions de concentration et d'éclairage.

La même phénylosazone a été obtenue avec le sucre résultant dans la réduction de la petite quantité de lactone cristallisée, provenant de la phénylhydrazide sirupeuse. L'osazone en question correspond donc au stéréoisomère attendu du rhamnosc, au *d-gulométhylose*;

2° La lactone régénérée de la phénylhydrazide à point de fusion élevé, 195-196°, a fourni, par réduction à l'amalgame de sodium, un sirop sucré qui ne tardait pas à cristalliser. Le sucre cristallisé était du *l*-rhamnose, car son pouvoir rotatoire était :

$$[\alpha]_D \text{ de } 8°,6 \text{ à } 10°,3$$

et donnait une *p*-bromophénylosazone à F. 224-225° identique à celle du rhamnosc ordinaire.

L'étude des lactones rhamnoniques et du gulométhylose est continuée dans notre laboratoire.

(Institut de Chimie organique à l'Ecole Polytechnique tchèque de Prague, Tchécoslovaquie.)

N° 138. — Sur quelques formals et éthers carboniques mixtes; par S. SABETAY et P. SCHVING.

(17.5.1928.)

L'odeur agréable des formals mixtes ou symétriques était depuis longtemps connue sans que toutefois on ait préparé les formals mixtes des alcools principalement employés dans la parfumerie : l'alcool phényléthylique, le géraniol, le linalol, le citronellol, etc. On pouvait supposer que par une combinaison de divers alcools on pourrait tirer des effets utiles en parfumerie, mais les données relatives aux relations entre odeur et constitution étant très restreintes il ne restait qu'à préparer un grand nombre de ces formals.

Comme point de départ on a choisi les chlorométhylines $ROCH^2Cl$ qui se préparent aisément, avec des rendements très satisfaisants, d'après la méthode d'Henry (1). Les chlorométhylines agissent (dans quelques cas instantanément) sur les dérivés sodés des alcools ou des phénols, dérivés qu'on prépare, soit en solution éthérée ou alcoolique, soit en suspension benzénique. Quelquefois il est avantageux de chauffer les chlorométhylines avec des alcools, en l'absence de tout solvant. Nous avons par exemple préparé le formal mixte de phényléthyle et de benzyle, par chauffage au bain d'huile (160°) des mélanges équimoléculaires de l'alcool benzylique et dela chlorométhyline de l'alcool phényléthylique.

Les formals mixtes décrits plus bas (pour la plupart des dérivés de l'alcool phényléthylique) sont des liquides distillant sans décomposition dans le vide. Ils sont stables en présence des alcalis

(1) *Bull. Ac. Roy. Belg.*, t. 25, p. 439.

et possèdent une odeur agréable quoique faible pour ceux dont le point d'ébullition est élevé.

Partie expérimentale.

Ether chlorométhylique de l'alcool phényléthylique $C^6H^5.CH^2.CH^2.OCH^2Cl$. — On fait passer jusqu'à saturation un courant de gaz chlorhydrique dans une suspension de 35 gr. de trioxyméthylène dans 115 gr. d'alcool phényléthylique refroidie dans la glace. On sépare la couche aqueuse, on sèche avec du P^2O^5, on chauffe quelque temps dans le vide au-dessous du point d'ébullition pour chasser complètement le trioxyméthylène et on distille. $Eb_{16} = 119\text{-}121°,5$; $n_D^{18} = 1,5227$.

Dosage du chlore (par chauffage avec de l'eau au B.-M. et dosage alcalimétrique de HCl résultant) : 0,5098 subst. exigent 30^{cc},30 NaOH $n/10$ (calc. 29.89). $C^9H^{11}OCl$.

La chlorométhyline chauffée quelques heures au bain d'huile avec du cyanure cuivreux ou cyanure mercurique, donne un liquide à odeur nitrilique. $Eb_{15} = 96\text{-}98°$; $n_D^{19} = 1,5416$. $D_{19} = 1,067$.

Ether chlorométhylique de l'alcool benzylique. $Eb_{14,5} = 102\text{-}102°,5$. $n_D^{17} = 1,5270$.

Dosage du chlore : 0^{gr},5646 de subst. exigent 36^{cc},45 NaOH n/10 (calc. 36^{cc},07) C^8H^9OCl. A. Hill et Keach (2) qui ont préparé cette chlorométhyline à propos d'un travail sur quelques dérivés de l'éther diéthylmalonique donnent le point d'ébullition : $Eb_{40} = 125°$.

Ether chlorométhylique de l'alcool phénylpropylique $Eb_{13} = 130°,5$. $n_D^{18,5} = 1,5190$.

Dosage du chlore : 0^{gr},6103 exigent 33 cc. NaOH $n/10$ (calc. 33 07). $C^{10}H^{13}OCl$.

Tandis qu'à la préparation de ces chlorométhylines on n'obtient aucun produit secondaire, on peut isoler à la préparation de l'éther chlorométhylique du cyclohexanol un liquide à odeur menthée qui passe sous 14 mm. à 139-140°. C'est le *formal du dicyclohexyle.*

$n_D^{21} = 1,4702$ $D_{21} = 0,9741$. — R. M. : trouvé, 60,82; calculé, 61,11.

Analyse : subst. 0^{gr},1402; CO^2, 0^{gr},3770; H^2O, 0^{gr},1482. — Trouvé : C 0/0, 73,30; H 0/0, 11,43. — Calculé pour $C^{13}H^{24}O^2$: C 0/0, 73.51. H 0/0, 11,40.

Liquide insoluble dans l'eau, se mélangeant aux solvants organiques. La formation de ce formal symétrique s'explique par l'action de la chlorométhyline sur le cyclohexanol non entré en réaction ou sur le cyclohexanol résultant par la décomposition de la chlorométhyline (3).

Formal mixte de phényléthyle et de méthyle. — On fait agir la chlorométhyline de l'alcool phényléthylique sur le méthylate de

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, t. 48, p. 257-262. — P. CARRÉ (*C. R.*, 1929, t. 188, p. 1629) trouve $Eb_{11} = 103°$.
(3) E. WEDEKIND, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 814.

sodium en suspension benzénique. $Eb_{13} = 102\text{-}108°$. $n_D^{19} = 1,4951$. $D_{14} = 1,002$.

R. M. : trouvé, 48,37; calculé, 48,06. — $C^{10}H^{14}O^2$.

Soluble dans les solvants organiques usuels.

Formal mixte de phényléthyle et d'acétyle. $CH^2\left<\begin{matrix}OCOCH^3\\OCH^2CH^2C^6H^5\end{matrix}\right.$.

— En faisant bouillir à reflux la chlorométhyline de l'alcool phényléthylique avec l'anhydride acétique + l'acétate de sodium, il y a formation de NaCl. On verse dans l'eau, extrait à l'éther, lave au bicarbonate, puis à l'eau. $Eb_{13} = 136\text{-}137°$. $n_D^{20} = 1,4950$.

Indice de saponification (par chauffage avec l'eau à l'ébullition pendant 1 h. et titrage de l'acide acétique résultant) : $0^{gr},5318$ subst. correspondant à $27^{cc},45$ NaOH $n/10$ (calc. 27,51) $C^{11}H^{14}O^3$.

Formal mixte de phényléthyle et d'isobutyle. $Eb_{14} = 131\text{-}132°$. $n_D^{21} = 1,4793$. $D_{21} = 0,9504$.

R. M. : trouvé, 62,16; calculé, 61,91, — $C^{13}H^{20}O^2$

Formal mixte de phényléthyle et de phényle. $CH^2\left<\begin{matrix}OCH^2OCH^2C^6H^5\\OC^6H^5\end{matrix}\right.$

— On dissout 75 gr. de phénol dans l'alcool et on ajoute $18^{gr},4$ de sodium. Ensuite on ajoute en refroidissant 125 gr. d'éther chlorométhylique de l'alcool phényléthylique. Il y a séparation de NaCl. On verse dans l'eau, extrait à l'éther, lave bien, sèche, chasse l'éther et distille. La fraction de tête (57 gr.) passe d'abord; on peut en séparer par distillation dans le vide avec une colonne Crismer, le formal mixte de phényléthyle et d'éthyle. Puis le thermomètre monte et le formal mixte de phényléthyle et de phényle passe sous forme d'un liquide à odeur très agréable. R^t 109 gr. $Eb_{14} = 181\text{-}182°$.

$n_D^{18} = 1,5501$ $D_{18} = 1,074$.

R. M. : trouvé, 67,78; calculé, 67,55

Analyse : Subst., $0^{gr},0877$; CO^2, $0^{gr},2527$; H^2O, $0^{gr},0577$. — Trouvé : C 0/0, 78,61; H 0/0, 7,36. — Calculé pour $C^{15}H^{16}O^2$: C 0/0, 78,87; H 0/0, 7,06.

Le formal mixte de phényléthyle et de phényle chauffé en solution acétique avec HCl ou SO^4H^2 donne des précipités résinoïdes (4).

Formal mixte de phényléthyle et d'éthyle. $Eb_{14} = 113\text{-}113°,5$. $n_D^{21} = 1,4816$. $D_{21} = 0,9757$.

R. M. : trouvé, 52,88; calculé, 52,68

Dosage du méthoxyle (Zeisel avec titrage final au sulfocyanure) : $C^{11}H^{16}O^2$ $0^{gr},2967$, subst. corresp. à $16^{cc},80$, $AgNO^3$ $n/10$ (calc. 16,47).

(4) A. Reychler, *Bull. Soc. chim.* (4), 1907, t. 1, p. 1196. « L'action de l'éther diméthylique monochloré sur les phénates alcalins »

Par une méthode analogue à celle appliquée au formai de phényléthyle et de phényle on a obtenu les formais suivants :

Formal mixte de phénylpropyle et de phényle. $Eb_2 = 166°$. $n_D^{19} = 1,5151$. $D_{19} = 1,059$.

R. M. : trouvé, 72,33; calculé, 72,16. — $C^{16}H^{18}O^2$. Odeur agréable.

Formal mixte de phényléthyle et d'ortho-crésyle. $Eb_{14} = 190$. $n_D^{21} = 1,5172$. $D_{21} = 1,061$.

R. M. : trouvé, 72,44; calculé, 72,16. — $C^{16}H^{18}O^2$

Formal mixte de phényléthyle et de xylényle-1.3.4. $Eb_{17} = 203\text{-}204°$. $D_{21} = 1,015$.

Formal mixte de phényléthyle et d'α-naphtyle. $Eb_2 = 213\text{-}215°$. Liquide visqueux.

Formai mixte de benzyle et de phényle. $Eb_{14} = 172°$. $N_D^{21} = 1,5560$. $D_{21} = 1,090$.

R. M. : trouvé, 63,06; calculé, 62,93. — $C^{14}H^{14}O^2$

Formal mixte de phényléthyle et de gayacol. — $Eb_{12} = 207°$. $n_D^{18} = 1,5562$. Huile visqueuse. Dosage du méthoxyle : 0gr,4266 subst. corresp. à 17 cc. $AgNO^3$ $n/10$ (calc. 16.53) $C^{16}H^{18}O^3$. Des essais à blanc avec le formai mixte de phényléthyle et de phényle et le formai mixte de phényléthyle et de xylényle-1.3.4 ont montré que le dosage du méthoxyle n'est pas influencé par le groupement $CH^2<\substack{O-\\O-}$ des formais.

Formal mixte de phényléthyle et de linalyle. — On prépare le linalate de sodium avec du linalol et du Na en fil dans l'éther. Dans la solution claire on introduit la chlorométhyline de l'alcool phényléthylique. L'éther ne tarde pas à entrer en ébullition. On verse dans l'eau, lave, sèche la couche éthérée et distille. $Eb_{15} = 198\text{-}199$. $n_D^{18} = 1,5120$. Odeur agréable.

Formal mixte de phényléthyle et de benzyle. — On chauffe un mélange équimoléculaire de chlorométhyline de l'alcool phényléthylique et d'alcool benzylique pendant 4 h. au bain d'huile à 160°. L'acide chlorhydrique se dégage abondamment. Ensuite on distille dans le vide.

Une fraction de tête passe d'abord, puis le thermomètre monte.

$Eb_{14} = 192\text{-}194°$ $n_D^{20} = 1,5436$ $D_{20} = 1,012$

R. M. : trouvé, 71,91; calculé, 72,16. $C^{16}H^{18}O^2$

Formal mixte de benzyle et de méthyle. — On verse la chlorométhyline de l'alcool benzylique dans une solution de Na dans l'alcool méthylique. On verse dans l'eau, extrait à l'éther, etc. Odeur forte.

$Eb_{16} = 95\text{-}97°$ n_D^{20} 1,4941 $D_{20} = 1,013$

R. M. : trouvé, 43,72; calculé, 43,41. $C^9H^{12}O^2$

Carbonate mixte de phényléthyle et de phényle :

$$CO\begin{cases}OCH^2\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5\\OC^6H^5\end{cases}$$

On l'obtient par action du chloroformiate de phényléthyle sur le phénol en solution chloroformique et en présence de pyridine (5). $Eb_{15} = 203°$. Crist. dans l'alcool absolu, F. 89° (bloc Maquenne). Inodore.

Analyse : 0gr,1654 subst. donnent 0gr,4525 CO^2 et 0gr,0868 H^2O. — Trouvé : C 0/0, 74,61 ; H 0/0, 5,87. — Calculé : C 0/0, 74,35 ; H 0/0, 5.82.

Soluble à froid dans le benzène, l'acétone, l'acide acétique, l'éther acétique ; insoluble dans l'eau. Soluble à chaud dans les alcools méthylique et éthylique et dans l'éther.

Carbonate d'éthyle et de phényléthylcarbinol. $C^6H^5\text{-}\underset{\displaystyle OCOOC^2H^5}{\underset{|}{CH}}\text{-}C^2H^5$. — Par action du chloroformiate d'éthyle sur le phényléthylcarbinol en solution chloroformique et en présence de pyridine (5). $Eb_{14} = 131\text{-}133°$. $n_D^{21} = 1,4858$.

Oxyde de phényléthyle et de phényle (phényline de l'alcool phényléthylique) $C^6H^5CH^2CH^2OC^6H^5$. — Nous avons préparé cet oxyde en chauffant au bain d'huile vers 160° un mélange de bromure de phényléthyle avec du phénol et du KOH en présence de cuivre porphyrisé comme catalyseur (méthode d'Ullmann). $Eb_{14} = 162\text{-}163°$.

$$n_D^{16} = 1,5706 \qquad D_{16} = 1,054$$

R. M. : trouvé : 61,75 ; calculé, 61,29. — $C^{14}H^{14}O$

Cette phényline a été préparée pour la première fois par Grignard (6) en faisant agir C^6H^5MgBr sur $C^5H^5OCH^2CH^2Br$. Plus tard Schorigin (7) la prépara par action du chlorure de β-phényléthyle sur le phénate de potassium en solution alcoolique.

C'est un agréable devoir pour nous d'exprimer ici nos remerciements à Mlle Denise Sontag pour l'aide intelligente et dévouée qu'elle nous a prêtée au cours de ce travail.

(Laboratoire de recherches de la Parfumerie Houbigant, Puteaux (Seine).

N° 139. — Stabilité des isomères suivant leurs spectres d'absorption. Transpositions intramoléculaires dans la série des aryl-1-phényl-2-éthyl-2-butanols-1 ; par Mme RAMART-LUCAS et M. ANAGNOSTOPOULOS.

Les savants qui les premiers étudièrent les phénomènes de transpositions intramoléculaires, cherchèrent tout d'abord à en expliquer le mécanisme ; puis, abordant une question non moins impor-

(5) P. Schwing, Brevet français, n° P. V. 241441.
(6) *C. R.*, t. 138, 1049.
(7) *D. ch. G.*, 1925, t. 58, p. 2028.

tante et non moins intéressante, ils tentèrent de connaître et de prévoir les conditions de formation des différents isomères.

Les beaux travaux de M. Tiffeneau et de ses élèves (1), de Meerwein (2), ont permis de comparer, pour certaines séries, les aptitudes migratrices des différents radicaux quand on se place dans des conditions bien déterminées.

L'un de nous (3), abordant ce problème par une voie toute différente, a montré récemment l'importance que présente, au point de vue de la prévision des transpositions, l'étude des spectres d'absorption dans l'ultraviolet.

Les mesures de l'absorption dans cette région du spectre de nombreuses substances susceptibles de subir (sous l'influence de la chaleur, de certaines radiations ou de catalyseurs) soit une isomérisation, soit une transformation intramoléculaire accompagnée d'élimination d'eau, d'acide ou de sel, l'a conduit à énoncer les règles suivantes qui permettent de prévoir, dans certains cas, les conditions dans lesquelles tel ou tel isomère peut se former :

I. *Quand deux substances A, A' peuvent se transformer l'une dans l'autre, la vitesse de transformation sera plus grande dans le sens A' → A si, pour une même valeur du coefficient d'absorption, la fréquence correspondant à A est plus faible que celle qui correspond à A', ou, plus brièvement, si la branche ascendante de la courbe d'absorption de A est plus près du visible que celle correspondant à A'.*

II. *Si la transformation est accompagnée d'un départ d'eau, d'acide ou de sel, et s'il peut se faire deux isomères admettant une même forme intermédiaire peu stable, il sera possible dans la plupart des cas, d'obtenir à volonté l'un ou l'autre de ces isomères, si l'on connaît le moyen de former celui qui possède sa courbe d'absorption le plus loin du visible.*

D'autre part la remarque a été faite que, dans le cas où les chaleurs de combustion sont connues, celle du corps A, ainsi défini, est toujours inférieure à celle du A' (3), et que par suite, il est le plus stable aux basses températures.

L'observation de ces règles nous a permis d'obtenir, à volonté, lors de la déshydratation des aryl-1-phényl-2-éthyl-2-butanols-1, l'un ou l'autre des deux carbures isomères susceptibles de se former à partir de chacun de ces alcools.

La formation de carbures éthyléniques, par perte de H^2O est ici nécessairement accompagnée de transposition intramoléculaire. Suivant que c'est le radical phényle ou éthyle qui subit la migration il peut se faire soit un aryl-1-phényl-1-éthyl-2-butène-1, soit un aryl-3-phényl-3-hexène-3. Pour simplifier nous désignerons par la suite les alcools secondaires dont nous étudions la déshydratation par : (A), les premiers de ces carbures par : (B), et les seconds par : (C).

Ces mêmes carbures (B) et (C) ont été, d'autre part, préparés par des méthodes qui ne laissent aucun doute sur leur constitution :

(1) M. Tiffeneau, *C. R.*, 1928, t. 171, p. 400 et t. 186, p. 84.
(2) Meerwein, *Lieb. Ann.*, t. 419 (XIX), p. 121.
(3) Mme Ramart-Lucas, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1301.

nous avons mesuré leurs coefficients d'Absorption et nous avons constaté que les carbures (B) ont une courbe d'absorption située plus loin du visible que les carbures (C).

Nous avons ensuite déshydraté les alcools secondaires (A) en les distillant sur des agglomérés de terre d'infusoires, sous pression réduite et à une température d'environ 300-350°. Nous avons constaté que, dans ces conditions, ce sont les carbures (B) qui se forment.

D'après les règles précédentes il semblait donc possible de déplacer l'équilibre en faveur des composés les plus exothermiques, c'est-à-dire les carbures (C), en élevant la température à laquelle on effectue la déshydratation. Ces prévisions se sont réalisées ; les alcools (A) déshydratés dans les mêmes conditions, mais à une température de 450-500° donnent les carbures (C) :

$$(C^2H^5)(C^2H^5)(C^6H^5)C\text{-}CHOH\text{-}Ar \xrightarrow{\text{à } 300\text{-}350^\circ} (C^2H^5)(C^2H^5)C{=}C(C^6H^5)(Ar) \quad (B)$$

$$(C^2H^5)(C^2H^5)(C^6H^5)C\text{-}CHOH\text{-}Ar \xrightarrow{\text{à } 450^\circ\text{-}500^\circ} (C^2H^5)(C^6H^5)C{=}C(C^2H^5)(Ar) \quad (C)$$

L'identification des carbures ainsi obtenus a été faite par la mesure de leurs coefficients d'absorption moléculaires comparés à ceux des mêmes carbures obtenus par synthèse, et par l'étude de leurs produits d'oxydation au moyen de CrO^3 en solution hydro-acétique.

Par oxydation les arylphényl-1.1-éthyl-2-butènes-2 (carbures [B]) donnent un mélange de diéthylcétone et d'arylphénylcétone :

$$(C^2H^5)(C^2H^5)C{=}C(C^6H^5)(Ar) + O \rightarrow (C^2H^5)(C^2H^5)CO + OC(C^6H^5)(Ar)$$

Les aryl-3-phényl-4-hexènes-3 (carbures (C)) donnent dans les mêmes conditions, un mélange d'éthylphénylcétone et d'éthylarylcétone :

$$(C^2H^5)(C^6H^5)C{=}C(C^2H^5)(Ar) + O \rightarrow (C^2H^5)(C^6H^5)CO + OC(C^2H^5)(Ar)$$

Nous avons dit plus haut, que les savants qui étudièrent les phénomènes de transpositions intramoléculaires tentèrent tout d'abord d'en expliquer le mécanisme. Ils imaginèrent, en général, que les transformations se faisaient par l'intermédiaire de composés instables dans les conditions de l'expérience.

Les alcools secondaires (A) possèdent la structure d'alcools pinacoliques ; la transformation intramoléculaire qui s'accomplit lors de leur déshydratation peut être représentée par le même schéma qui rend compte de la formation de tétraméthyléthylène à partir de

l'alcool pinacoliqae. Les hypothèses émises jusqu'ici concernant la nature de ces combinaisons intermédiaires, qui permettraient d'expliquer la transposition pinacolique, sont les suivantes :

Pour Erlenmeyer (4), l'élimination d'eau est accompagnée de la formation d'une chaîne fermée ; ce cycle, instable dans les conditions de l'expérience, s'ouvre ensuite à un endroit différent de celui où s'est faite la fermeture :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!\!> C\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3 \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C\underset{CH^2}{\diagdown\!\!\!-\!\!\!\diagup} CHCH^3 \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C=C <\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Lieben (5) admit que le départ d'eau est précédé d'une permutation d'éléments ou de radicaux à l'intérieur de la molécule, permutation se faisant de telle sorte, que le composé ainsi formé subit facilement la déshydratation :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!\!> C\text{-}CH(OH)\text{-}CH^3 \rightarrow CH^3\text{-}\underset{OH}{\overset{CH^3}{C}}\text{-}CH <\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C=C <\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

M. Tiffeneau (6) émet l'hypothèse que l'élimination de H^2O provoque la formation d'un complexe possédant des valences libres et à l'intérieur duquel s'effectuent les permutations d'éléments ou de radicaux. Contrairement à l'opinion de Lieben, la déshydratation précéderait la transposition. Le mécanisme de la même transposition pinacolique d'après cela serait la suivante (7) :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!\!> C\text{-}CHOH\text{-}CH^3 \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!\!> C-\underset{||}{C}\text{-}CH^3 \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \!\!> C=C <\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Enfin l'un de nous (8) suppose une molécule intermédiaire peu stable dans laquelle certains atomes sont liés par des liaisons monoélectroniques ou « semivalences » (9) (assemblages moins robustes que les covalences). Les transformations intramoléculaires s'expliquent alors très simplement par la migration d'élec-

(4) ERLENMEYER, *D. ch. G.*, 1870, t. **13**, p. 309.
(5) LIEBEN, *Mon. f. Ch.*, t. **23**, p. 60.
(6) TIFFENEAU, *C. R.*, 1906, t. **143**, p. 686.
(7) Indépendamment de M. TIFFENEAU, NEF a proposé un semblable mécanisme pour la déshydratation des glycols, *Ann. Leib.*, 1904, t. **335**. p. 191.
(8) Mme RAMART-LUCAS, *C. R.*, 1928, t. **185**, p. 561 et 718.
(9) Jean PERRIN, *C. R.*, 1927, t. **185**, p. 557.

trona de valences sur des atomes voisins. La transposition pinacolique se ferait suivant le schéma :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \rangle C\text{-}CHOH\text{-}CH^3 \rightarrow CH^3\text{-}C \cdots CH\text{-}CH^3$$

$$\rightarrow CH^3\text{-}C\overset{CH^3}{\underset{CH^3}{=\!=}}C\text{-}CH^3 \rightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\rangle C=C\langle\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Les valences ordinaires sont représentées par des traits pleins et les « semivalences » par des traits pointillés (électrons indiqués par de gros points noirs). Les tirets perpendiculaires aux traits pointillés indiquent une rupture possible et chaque flèche indique la migration de l'électron après cette rupture.

Nous pouvons expliquer la transposition de nos alcools par le même mécanisme, ceux-ci ayant la même structure.

Les alcools secondaires (A) ont été obtenus par réduction des cétones correspondantes, et ces dernières furent préparées en condensant les halogénures d'arylmagnésium avec le diéthylphénylacétonitrile ou diéthylcyanure de benzyle.

Cette suite de réaction peut être représentée comme suit :

$$\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ C^6H^5 \end{matrix}\rangle C\text{-}CN + Ar\text{-}Mg\text{-}Br \rightarrow \begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ C^6H^5 \end{matrix}\rangle C\text{-}CO\text{-}Ar$$

$$\text{qui, réduites,} \rightarrow \begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ C^6H^5 \end{matrix}\rangle CHOH\text{-}Ar$$

Les cétones, alcools, carbures ainsi étudiés n'étaient pas connus (sauf un seul terme), non plus que la plupart des combinaisons préparées afin de reproduire synthétiquement les carbures de transposition.

Les synthèses des carbures (B) et (C) ont été réalisées de la façon suivante :

Pour obtenir les premiers de ces composés nous avons déshydraté les alcools provenant de la condensation des bromures d'arylmagnésium sur la diéthylacétophénone :

$$(C^2H^5)^2{=}CH{-}CO{-}C^6H^5 + Ar{-}Mg{-}Br \rightarrow (C^2H^5)^2{=}CH{-}C(OH)\begin{matrix}C^6H^5\\Ar\end{matrix} \rightarrow$$

$$(C^2H^5)^2{-}C{=}C\begin{matrix}C^6H^5\\Ar\end{matrix}$$

Les carbures (C) ont été préparés d'une façon analogne par déshydratation des alcools tertiaires formés par l'action dn bromure d'éthylmagnésium sur le phényl-2-aryl-1-one-1-butane :

$$\begin{matrix}C^2H^5\\C^6H^5\end{matrix}{>}CH{-}CO{-}Ar + C^2H^5{-}Mg{-}Br \qquad \begin{matrix}C^2H^5\\C^6H^5\end{matrix}{>}CH{-}C(OH)\begin{matrix}C^2H^5\\Ar\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}C^2H^5\\C^6H^5\end{matrix}{>}C{=}C\begin{matrix}C^2H^5\\Ar\end{matrix}$$

L'exposé du présent travail sera divisé de la façon suivante :

I. Préparation des cétones.

II. Préparation et propriétés des diaryl-1.2-éthyl-2-butanols-1 (alcools (A)).

III. Préparation par voie de synthèse des aryl-1-phényl-1-butènes-1 et des aryl-3-phényl-4-hexènes-3 (carbures (B) et (C)).

IV. Etude des produits de déshydratation des diaryl-1-éthyl-2-butanols-1.

Préparation des cétooas:

$$\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\C^6H^5\end{matrix}{>}C{-}CO{-}Ar \;; \qquad \begin{matrix}C^2H^5\\C^6H^5\end{matrix}{>}CH{-}CO{-}Ar$$

(1) (2)

Les cétones du type (1) ont été obtenues en condensant des bromures d'arylmagnésium sur le diéthylcyanure de benzyle en suivant la technique indiquée par l'un de nous et M. Salmon-Legagneur (10), et que nous rappellerons brièvement.

Le bromure d'arylmagnésium est préparé comme à l'ordinaire an sein de l'éther anhydre, on ajoute ensuite une molécule de nitrile en solution dans le toluène, pour 1,5 molécule de magnésien; on chasse l'éther, puis on chauffe le tout au bain de sable pendant 8 à 10 heures.

On laisse refroidir ensuite le mélange, on le verse doucement sur de la glace additionnée de la quantité de HBr ou HCl nécessaire pour dissoudre MgO et former le sel de cétimine. Ce dernier se présente d'abord sous la forme d'une huile visqueuse qui cristallise après quelques heures. On filtre, on lave avec de l'éther, dans lequel ils sont insolubles, les cristaux du sel de cétimine.

(10) Mme RAMART-LUCAS et M. SALMON-LEGAGNEUR, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 43, p. 321; 1928.

Ces sels de eétimines sont très stables. Pour les hydrolyser il faut les chauffer à l'ébullition pendant environ 10 heures avec une solution alcoolique de HCl ou une solution acétique de CH^3.COOK. Le rendement en cétone pure est d'environ de 60 0/0.

p-Tolyl-1-phényl-2-éthyl-2-one-1-butane

$$\begin{matrix}(C^2H^5)^2 \searrow \\ \quad\quad C{-}CO{-}C^6H^4{-}CH^3 \\ C^6H^5 \nearrow \end{matrix}$$

Cette cétone, obtenue par hydrolyse du sel de cétimine, bout à 295° sous 15 mm. Elle est soluble dans tous les solvants organiques, et cristallise dans l'alcool en beaux cristaux fondant à 86°.

Analyse. — I. Poids de subst., 0gr,1321 ; CO^2, 0gr,4157 ; H^2O, 0gr,0991. — II. Poids de subst., 0gr,1670 ; CO^2, 0gr,5250 ; H^2O, 0gr,1258. — Trouvé I. C 0/0, 85,82 ; H 0/0, 8,33. — II C 0/0, 85,74 ; H 0/0, 8,34. — Calculé pour $C^{19}H^{22}O$: 85,71 ; 8,25.

Le bromhydrate de cétimine est purifié de la façon suivante : on le dissout dans très peu d'alcool, on filtre à chaud, puis on ajoute une grande quantité d'éther ; le sel se dépose alors en poudre blanche qui fond en se décomposant vers 210°.

Dosage de Br. — Poids de subst., 0gr,3154 ; NO^3Ag, N/10 : 9cc,2. — Calculé pour $BrC^{19}.H^{24}N.Br$: Br 0/0, 23,12. — Trouvé : Br 0/0, 23,32.

L'*Oxime* de cette cétone s'obtient facilement en faisant réagir en solution hydroalcoolique des quantités théoriques de bromhydrate de cétimine, de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de potassium.

Elle est soluble dans l'alcool à chaud, d'où par refroidissement elle se dépose en fins cristaux blancs, fondant à 205°.

Dosage de N (Dumas). — Poids de subst., 0gr,4757 ; V = 8 cc. t_1 = 17° ; $p = H - f$ = 738mm.3. — Trouvé : N 0/0, 5,20. — Calculé pour $C^{19}H^{23}ON^1$: N 0/0, 4,98.

Semicarbazone. Alors que la cétone ne donne pas directement de semicarbazone, le sel de cétimine en fournit quand on opère de la façon suivante : On traite en milieu alcoolique des quantités théoriques de bromhydrate de cétimine, de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de potassium. On chauffe le mélange légèrement pendant 2 heures et on le laisse reposer un jours ; puis on ajoute de l'eau. Après une heure la semicarbazone cristallise. Par cristallisation dans le benzène on obtient de fins cristaux blancs fondant à 169°.

Dosage de N (Dumas. — Poids de subst., 0gr,1845 ; V = 21cc,05, $t.$ = 17° ; $p = H - f$ = 747mm,3. — Trouvé : N 0/0, 13,20. Calculé pour $C^{20}H^{25}ON^3$: N 0/0, 13.

Anisyl-1-phényl-2-éthyl-2-one-1-butane.

$$\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big> C\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3$$

Nous avons obtenu cette cétone par l'action du bromure de *p*-anisylmagnésium sur le diéthylphénylacétonitrile. Après avoir déplacé l'éther par du toluène, nous avons chauffé au bain de sable pendant toute uue journée. Un précipité abondant se forme dans le ballon. On laisse reposer la nuit, et le lendemain on décompose le dérivé magnésien en versant le liquide sur de la glace additionnée d'acide bromhydrique en excès.

Le bromhydrate de cétimine, qui se dépose au débnt comme une huile très visqueuse, se prend en cristaux après une journée. On filtre le sel, on le lave à l'éther, et on le purifie par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther comme il est dit plus haut.

Le bromhydrate de cétimine se présente sous la forme d'une poudre blanchâtre, fondant en se décomposant à 185-187°.

Dosage du brome. — Poids de subst., 0gr,3102; $AgNO^3$ N/10, 8cc,6. — Trouvé : Br 0/0, 22,17. — Calculé pour $C^{19}H^{24}ONBr$: Br 0/0, 22,1.

L'hydrolyse du bromhydrate de cétimine a été faite en opérant dans les mêmes conditions que pour les sels précédents.

La cétone distille à 222° sous 15 millimètres. Elle est soluble dans les solvants usuels ; cristallisée dans l'alcool, elle donne de gros cristaux blancs, fondant à 56°.

Analyses. — I. Poids de subst., 0gr,1365; CO^2, 0gr,4029 ; H^2O, 0gr,0973. — II. Poids de subst., 0gr,1954; CO^2, 0gr,5772; H^2O, 0gr,1391. — Trouvé : I. C 0/0, 80,52; H 0/0, 7,89. — II. C 0/0, 80,57 ; H 0/0, 7,91. — Calculé pour $C^{19}H^{22}O^2$: C 0/0, 80,85 ; H 0/0, 7,80.

On obtient facilement l'oxime de cette cétone en traitant en solution hydroalcoolique des quantités théoriques de bromhydrate de cétimine, de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de potassium. Elle cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fondant à 180°.

Dosage de N (Dumas). — Poids de subst., 0gr,2209; V = 10 cc., *t.* = 21°, *p* = H *f* = 737 mm. — Trouvé : N 0/0, 5,09. — Calculé pour $C^{19}H^{23}O^2N$.

La semicarbazone, obtenue également à partir du sel de cétimine, fond à 175°.

Dosage de N (Dumas). — Poids de subst., 0gr,1849; V = 20cc,2, *p* = H — *f* = 751mm,2, *t.* = 18. — Trouvé : N 0/0, 12,71. — Calculé pour $C^{20}H^{25}O^2N^3$: N 0/0, 12,40.

p-Tolyl-1-phényl-2-one-1-butane.

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big> CH\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3$$

Cette cétone a été préparée en condensant l'éthyl-phénylacétonitrile avec le bromure de *p*-tolylmagnésium, au sein du toluène. Le sel de cétimine s'hydrolyse rapidement, nous ne l'avons pas

isolé. La cétone distille à 185° sous 11 mm.; elle cristallise lentement dans l'alcool vers 0° et l'on obtient de fines aiguilles soyeuses fondant à 35°, le rendement n'est que de 25 0/0.

Analyse. — Poids de subst., 0gr,1125, CO^2, 0gr,3481; H^2O, 0gr,0995. — Trouvé : C 0/0, 85,083; H 0/0, 7,76. Calculé pour $C^{17}H^{18}O$, C 0/0, 85,7; H 0/0, 7,56.

La semicarbazone, obtenue en traitant cette cétone par du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de potassium en solution acétique, fond à 160°.

Dosage d'azote (Dumas). — Poids de subst., 0gr,1678; V = 21 cc., $p = H - f = 741$ mm., $t. = 17°,5$. — Trouvé : N 0/0, 14,41. — Calculé pour $C^{18}H^{21}ON^3$: N 0/0, 14.24.

Anisyl-1-phényl-2-one-1-butane.

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big\rangle CH{-}CO{-}C^6H^4{-}OCH^3$$

Ce composé a été obtenu en traitant l'éthylphénylacétonitrile par le bromure d'anisylmagnésium au sein du toluène. Le sel de cétimine, qui s'hydrolyse facilement comme dans le cas précédent, n'a pas été isolé. La cétone distille à 215-220° sous 12 mm. et donne, dans les mêmes conditions que la cétone précédente. une oxime et nue semicarbazoue.

Analyse. — Poids de subst., 0gr,1871; CO^2, 0gr,5529; H^2O, 0gr,119. — Trouvé : C 0/0, 80,60; H 0/0, 7,08. — Calculé pour $C^{17}H^{18}O^2$: ; C 0/0, 80,32; H 0/0, 7,08.

L'oxime fond à 154°.

Dosage d'azote (Dumas). — Poids de subst, 0gr,1954; V = 9 cc., $t. = 18°$, $p = H - f = 744$ mm. — Trouvé : N 0/0, 5,30. — Calculé pour $C^{17}H^{19}O^2N$: N 0/0, 5,4.

Semicarbazone, P. F. 118°.

Dosage d'azote (Dumas). — Poids de subst., 0gr,1673; V = 19cc,8; $t. = 18°$, $p = H - f = 741$ mm, — Trouvé N 0/0, 13,54. — Calculé pour $C^{18}H^{21}O^2N^3$: N 0/0, 13,50.

Préparation des diaryl-1.2-éthyl-2-butanols-1.

$$\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ C^6H^5 \end{matrix} \Big\rangle C{-}CHOH{-}Ar$$

Ces alcools ont été obtenus par réduction des cétones correspondantes, au moyen du sodium et de l'alcool absolu, d'après la méthode de Bouveault et Blanc.

Dans un grand ballou, muni d'un bon réfrigérant d'argent, contenant la cétone à réduire, et un poids d'alcool absolu égal à six fois le poids du sodium nécessaire. on introduit d'un seul coup le sodium (trois fois la quantité theorique) soigneusement décapé. La réactiou est très vive, et il se forme uue mousse abondante. Quand celle-ci a presque disparu, le ballon est chauffé au bain métallique à 150° environ, jusqu'à disparition complète du sodium.

S'il y a lieu, on ajoute, après refroidissement, de l'alcool à 95, pour dissoudre complètement le métal. Le produit de la réaction est alors repris par l'eau pour décomposer l'alcoolate de sodium formé. L'alcool est chassé par distillation, et le résidu est épuisé à l'éther.

La solution éthérée, lavée et neutralisée par l'acide chlorhydrique étendu, est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. On filtre et évapore le solvant, puis, on distille sous pression réduite. Le rendement est presque quantitatif.

Diphényl-1.2-éthyl-2-butanol-1

$$\begin{matrix}(C^2H^5)^2\diagdown \\ \end{matrix} C\text{-}CHOH\text{-}C^6H^5 \quad (C^6H^5\diagup)$$

Cet alcool distille à 209° sous 20 mm., et se présente sous la forme d'un liquide incolore, très visqueux, soluble dans les solvants organiques.

Analyse. — Subst., 0gr,1303; CO^2, 0gr,4052; H^2O, 0gr,1035. — Trouvé : C 0/0, 84,8; H 0/0, 8,2. — Calculé pour $C^{18}H^{22}O$: C 0/0, 85,0; H 0/0, 8,7.

La phényluréthane de cet alcool fond à 157°.

Dosage d'azote (Dumas). — Subst., 0gr,2220; V = 7cc,2 ; $p - F = 742$ mm., $t. = 17°$. — Trouvé : N 0/0, 3,8. — Calculé pour $C^{25}H^{27}O^2N$: N 0/0, 3,8.

p-Tolyl-1-phényl-2-éthyl-2-butanol-1.

$$(C^2H^5)^2(C^6H^5)\,C\text{-}CHOH\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3$$

Pas plus que l'alcool précédent, ce produit n'a pu être obtenu à l'état cristallisé; il distille vers 205° sous 14 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1321; CO^2, 0gr,4157; H^2O, 0gr,0991. — Trouvé : C 0/0, 85,82; H 0/0, 8,3. — Calculé pour $C^{19}H^{24}O$: C 0/0, 85,7; H 0/0, 8,3.

Il donne une *phényluréthane* fondant à 166°.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,3325; V = 10cc,5; $p = H - f = 756$ mm $t. = 21°$. — Trouvé : N 0/0, 3,69. — Calculé pour $C^{26}H^{29}O^2N$: N 0/0, 3,62.

Anisyl-1-phényl-2-éthyl-2-butanol-1.

$$(C^2H^5)^2(C^6H^5)\,C\text{-}CHOH\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3$$

C'est un liquide visqueux distillant à 234° sous 20 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1633; CO^2, 0gr,4876; H^2O, 0gr,1269. — Trouvé : C 0/0, 80,44; H 0/0, 8,5. — Calculé pour $C^{19}H^{24}O^2$: C 0/0, 80,3; H 0/0, 8,4.

Sa *phényluréthane* cristallise en fines aiguilles fondant à 122°.

Dosage d'azote. — Subst., 0gr,2921; V = 9cc,8; $p = H - f = 744$ mm t 18°. — Trouvé N 0/0, 3,9. — Calculé pour $C^{26}H^{27}O^3N$: N 0/0, 3,5.

Synthèse des carbures.

$$(C^2H^5)^2C{=}C\begin{matrix}\diagup C^2H^5\\ \diagdown Ar\end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix}C^2H^5\diagdown\\ C^6H^5\diagup\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}\diagup C^2H^5\\ \diagdown Ar\end{matrix}$$

$$(Ar{=}C^6H^5,\quad C^6H^4\text{-}CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}OCH^3)$$

Ainsi que nous l'avons exposé dans l'introduction, les alcools secondaires, précédemment décrits, peuvent donner, par déshydratation soit l'un, soit l'autre, soit encore un mélange des carbures :

$$(A)\quad \begin{matrix}C^2H^5\diagdown\\ C^2H^5\text{—}\\ C^6H^5\diagup\end{matrix}C\text{-}CHOH\text{-}Ar \quad \begin{matrix}\nearrow\ (C^2H^5)^2{=}C{=}C\begin{matrix}\diagup C^6H^5\\ \diagdown Ar\end{matrix} \quad (B)\\[2ex] \searrow\ \begin{matrix}C^2H^5\diagdown\\ C^6H^5\diagup\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}\diagup C^2H^5\\ \diagdown Ar\end{matrix} \quad (C)\end{matrix}$$

Afin d'identifier les carbures ainsi formés, nous avons effectué la synthèse de ces composés dont aucun n'était connu, et nous avons comparé les propriétés des carbures obtenus par l'une et par l'autre méthode.

Les carbures de formule (B) ont été préparés en déshydratant les aryl-1-phéuyl-2-éthyl-2-butanols-1, obtenus eux-mêmes en condensant la phényl-1-éthyl-2-one-1-butane ou diéthyl-acétophénone avec les bromures de phényl, tolyl, anisylmagnésium :

$$(C^2H^5)^2{=}CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + Ar\text{-}Mg\text{-}Br \rightarrow (C^2H^5)^2{=}CH\text{-}C\begin{matrix}\diagup C^6H^5\\ \text{—}Ar\\ \diagdown OH\end{matrix} \rightarrow$$

$$(C^2H^5)^2C{=}C\begin{matrix}\diagup C^6H^5\\ \diagdown Ar\end{matrix}$$

Les carbures (C) proviennent de la déshydratation des aryl-3-phényl-4-hexanols-3, dont la synthèse a été réalisée en faisant agir $C^2H^5.Mg.Br$ sur des aryl-1-phényl-2-one-1-butanes :

$$\begin{matrix}C^2H^5\diagdown\\ C^6H^5\diagup\end{matrix}CH\text{-}CO\text{-}Ar + C^2H^5\text{-}Mg\text{-}Br \rightarrow \begin{matrix}C^2H^5\diagdown\\ C^6H^5\diagup\end{matrix}CH\text{-}C\begin{matrix}\diagup C^2H^5\\ \text{—}Ar\\ \diagdown OH\end{matrix} \rightarrow$$

$$\begin{matrix}C^2H^5\diagdown\\ C^6H^5\diagup\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}\diagup C^2H^5\\ \diagdown Ar\end{matrix}$$

Dans la plupart des cas l'alcool tertiaire (ne cristallisant pas et se déshydratant à la distillation), n'a pu être isolé, et l'on a obtenu directement les carbures ; ces derniers sont des liquides mobiles, incolores, très solubles dans tous les solvants usuels.

Nous donnons ici les constantes et les analyses de ces composés qui n'avaient pas encore été signalés.

Diphényl-1.1-éthyl-2-butanol-1. — Cet alcool est obtenu avec un

rendement de 70 0/0 en condensant C^6H^3.Mg.Br avec la diéthylacétophénone ; c'est un liquide incolore peu mobile distillant à 186° sous 15 mm.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1411$; CO^2, $0^{gr},4407$; H^2O, $0^{gr},1100$. — Trouvé : C 0/0, 85,2 ; H 0/0, 8,7. — Calculé pour $C^{18}H^{22}O$: C 0/0, 85,04 ; H 0/0, 8,66.

L'alcool précédent déshydraté soit en le distillant à la pression ordinaire soit en le traitant par une solution saturée de HBr dans l'acide acétique, donne le *diphényl-1-éthyl-2-butène-1*. — Ce dernier se présente sous forme d'un liquide incolore plus mobile que l'alcool dont il dérive. Il distille à 160° sous 11 mm.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1994$; CO^2, $0^{gr},6703$; H^2O, $0^{gr},1569$. — Trouvé C 0/0, 91,7 ; H 0/0, 8,7. — Calculé pour $C^{18}H^{20}O$: C 0/0, 91,5 ; H 0/0, 8,5.

p-Tolyl-1-phényl-1-éthyl-2-butène-2. — L'alcool tertiaire qui se forme lorsque l'on fait agir $CH^3.C^6H^4$.MgBr sur la diéthylacétophénone se déshydrate quand on veut le distiller. Le carbure résultant de cette déshydratation distille à 172° sous 11 mm.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1421$; CO^2, $0^{gr},4765$; H^2O, $0^{gr},1120$. — Trouvé : C 0/0, 91,45 ; H 0/0, 8,7. — Calculé pour $C^{19}H^{22}O$ C 0/0, 91,2 ; H 0/0, 8,8.

Anisyl-1-phényl-1-éthyl-2-butène-1. — Ainsi que dans le cas précédent l'alcool tertiaire résultant de l'action de $CH^3.OC^6H^4$Mg.Br sur la diéthylacétophénone n'a pu être isolé. Le carbure distille à 190° sous 12 mm.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1658$; CO^2, $0^{gr},5280$; H^2O, $0^{gr},1232$. — Trouvé : C 0/0, 88,0 ; H 0/0, 8,3. — Calculé pour $C^{19}H^{22}O$: C 0/0, 86,7 ; H 0/0, 8,3.

Diphényl-3.4-hexène-3. — Ici encore, quand on distille sous pression réduite le produit de l'action de C^2H^5.Mg.Br sur le diphényl-1.2-one-1-butane, on obtient directement le carbure. C'est un liquide bouillant à 168° sous 14 mm.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1660$; CO^2, $0^{gr},5547$; H^2O, $0^{gr},1274$. — Trouvé C 0/0, 91,2 ; H 0/0, 8,5. — Calculé pour $C^{18}H^{20}$: C 0/0, 91,5 ; H 0/0, 8,5.

Nous devons toutefois signaler que, après quelques semaines de repos, il s'est déposé au sein de ce carbure liquide de petites quantités de cristaux fondant à 74°. L'analyse de ce composé lui assigne la même formule brute que le carbure précédent :

Analyse. — Subst., $0^{gr},1878$; CO^2, $0^{gr},6277$; H^2O, $0^{gr},1444$. — Trouvé : C 0/0, 91,2 ; H 0/0, 8,5. — Calculé pour $C^{18}H^{20}$: C 0/0, 91,5 ; H 0/0, 8,5.

Il possède donc la constitution soit d'un stéréoisomère géométrique du carbure précédent, soit celle du diphényl-3.4-hexène-2. Ce composé s'est formé en trop petite quantité pour pouvoir en poursuivre l'étude.

p-Tolyl-3-phényl-4-hexanol-3. — Cet alcool a été obtenu en condensant C^2H^5.Mg.Br avec le *p*-tolyl-1-phényl-2-one-1-butane. C'est un liquide incolore, peu mobile, très soluble dans les solvants usuels ; il distille à 190° sous 15 mm.

Analyse. — Subst., $0^{gr},1859$; CO^2 ; $0^{gr},5814$; H^2O, $0^{gr},1494$. — Trouvé C 0/0, 85,3 ; H 0/0, 8,9. — Calculé pour $C^{19}H^{24}O$: C 0/0, 85,1 ; H 0/0, 8,9.

p.Tolyl-3-phényl-4-hexène-3. — L'alcool précédent, traité par de l'acide acétique saturé d'acide bromhydrique, se déshydrate et donne ce carbure. Il distille à 170° sous 11 mm.

Analyse. — Subst., 0gr,1456; CO^2, 0gr,4932; H^2O, 0gr,1158. — Trouvé : C 0/0, 91,5; H 0/0, 8,8 — Calculé pour $C^{19}H^{22}$: C 0/0, 91,2; H 0/0, 8,8.

p-Anisyl-3-phényl-4-hexène-3. — Par distillation sous pression réduite du produit de condensation de C^2H^5.Mg.Br sur la *p*-anisyl-1-phényl-2-one-1-butane, et après rectification, nous avons recueilli un liquide qui bout à 204° sous 12 mm. et qui constitue le carbure éthylènique.

Analyse. — Subs., 0gr,1950; CO^2, 0gr,6132; H^2O, 0gr,1468. — Trouvé : C 0/0, 85,8; H 0/0, 8,4. — Calculé pour $C^{19}H^{22}O$: C 0/0, 85,7; H 0/0, 8,5.

Déshydratation des aryl-1-phényl-2-butanols-1. — Ainsi que nous l'avons dit dans l'introduction, ces alcools ont été déshydratés en les distillant sur des agglomérés de terre d'infusoires sous pressiou réduite. Suivant la température à laquelle on opère, il se fait l'un ou l'autre des carbures éthyléniques isomères susceptibles de se former :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!>\! C\text{-}CHOH\text{-}Ar \xrightarrow{\text{à } 300^\circ\text{-}350^\circ} \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} \!\!>\! C = C \!\!<\! \begin{matrix} C^6H^5 \\ Ar \end{matrix} \quad (B)$$

$$\xrightarrow{\text{à } 400^\circ\text{-}500^\circ} \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} \!\!>\! C = C \!\!<\! \begin{matrix} C^6H^5 \\ Ar \end{matrix} \quad (C)$$

[Ar = C^6H^5, C^6H^4-CH^3, C^6H^4-OCH^3]

La technique employée a été la suivante :

Un tube à analyse de 30 à 40 cm. de long et pouvant être chauffé par une rampe à gaz contient le catalyseur. A l'une de ses extrémités est adapté un ballon à distiller dans lequel on introduit l'alcool que l'on veut déshydrater; deux tubulures terminent l'autre extrémité. Par l'une de ces tubulures on introduit la tige d'une pince thermoélectrique qui permet de connaître la température à laquelle on opère, l'autre tubulure déverse dans un ballon récepteur, lequel est en relation avec un deuxième ballon qui, lui-même est relié à une trompe à vide. Ces deux récipients plongent dans de l'eau glacée.

Quand l'appareil est monté on porte le tube à combustion à la température voulue, on fait le vide dans l'appareil, et l'on distille doucement l'alcool. Qnand l'opération est terminée on laisse refroidir. On déconnecte les ballons récepteurs, on extrait le produit de la réaction avec de l'éther, on sèche la solution éthérée sur SO^4Na^2, on filtre, et l'on distille le carbure obtenu sous pression réduite.

Dans chaque cas nous avons recueilli tout ce qui passait à la température des carbures saus essayer de fractionner. Nous avons ensuite fait l'analyse de ces produits et nous les avons identifiés par la mesure du coefficient d'absorption moléculaire et par l'étude de leurs produits d'oxydation.

Oxydation chromique des carbures. — L'oxydation des carbures a été faite de la façon suivante : dans un ballon on introduit le carbure en solution dans de l'acide acétique. Puis on ajoute peu à peu une solution de CrO^3 dans de l'acide acétique étendu (pour préparer cette solution on dissout CrO^3 dans le moins d'eau possible puis on ajoute CH^3COOH). La quantité de CrO^3 employé correspond à deux atomes d'O par molécule de carbure. Quand toute la solution chromique est ajoutée on chauffe au B.-M. jusqu'à ce que le mélange devienne vert et on le distille avant tout autre traitement. On recueille ce qui passe avant 116° (les carbures (B) donnent de la diéthylcétone qui bout à 104°).

Ce qui reste est ensuite repris par de l'eau, agité avec de l'éther. La solution éthérée après avoir été lavée est traitée par CO^3Na^2 pour séparer les produits acides. La solution éthérée neutre est séchée sur SO^4Na^2 puis filtrée, l'éther est chassé au B.-M. et le résidu est fractionné. La solution alcaline ne nous a donné que des traces d'acide benzoïque. La solution neutre, ainsi distillée, nous a donné, à côté de ce carbure non oxydé, des cétones que nous avons caractérisées par leur semi-carbazone.

C'est ainsi que le carbure provenant de la déshydration à 300-350° de :

$$\begin{matrix}(C^2H^5)^2\diagdown \\ \quad\quad C\text{–}CHOH\text{–}C^6H^5 \\ C^6H^5\diagup\end{matrix}$$

oxydé dans les conditions décrites plus haut, a donné de la diéthylcétone caractérisée par sa semi-carbazone (la benzophénone n'a pu être séparée du carbure non oxydé par distillation). Ces résultats permettent d'assigner au carbure la formule :

$$(C^2H^5)^2=C=C=(C^6H^5)^2$$

Le même alcool, déshydraté à 450-500°, conduit à un carbure qui oxydé ne donne que de l'éthylphénylcétone, caractérisée par sa sa semi-carbazone. La constitution du carbure est donc d'après cela :

$$\begin{matrix}C^2H^5\diagdown & & \diagup C^2H^5 \\ & C=C & \\ C^6H^5\diagup & & \diagdown C^6H^5\end{matrix}$$

Il en a été de même pour les produits de déshydratation du tolyl-1-phényl-2-éthyl-2-butanol-1.

En ce qui concerne les produits de déshydratation de l'anisyl-1-phényl-2-butanol-1, il s'est surtout formé des produits de coupure lors de cette déshydratation et la quantité de carbures obtenus a été trop faible pour pouvoir en effectuer l'oxydation.

Spectres d'absorption. — La mesure des coefficients d'absorption moléculaires dans l'ultra-violet a été faite par la méthode de M. V. Henri (11) par comparaison photométrique des intensités des

(11) V. Henri et Errera, *C. R.*, 1924, t. **181**, p. 548. — Mme Ramart-Lucas, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1301.

raies obtenues après passage des rayons ultra-violets dans le solvant et dans la solution du composé étudié. Nous avons employé le spectrographe Féry. Une étincelle condensée, éclatant entre une électrode de Fe et une électrode de Ni, nous a fourni la source de rayons. Les plaques photographiques dont nous nous sommes servis sont les plaques Lumière Σ; pour lesquelles l'exposant n de la loi de noircissement de Schwarschild est égal à 0,9

L'absorption des substances a été étudiée dans des solutions dans de l'alcool à 95°, à la concentration de 6/1000 de molécule par litre. Le temps d'exposition pour le solvant a été constamment de 5 secondes, celui de la solution a été de 15, 60, 120 et 180 secondes. Les épaisseurs des liquides ont été de 0^{cm},5, 3 cm., 6 cm.

Le coefficient d'absorption moléculaire Σ est défini par la formule :

$$I = I_0 \, 10^{-\Sigma c d}$$

ou I_0 est l'intensité de la lumière qui pénètre dans la solution, I celle de la lumière qui a traversé le liquide, c la concentration moléculaire de la solution, d l'épaisseur de la couche de liquide traversée.

La loi de noircissement de Schwarschild donne :

$$\frac{I_0}{I_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)$$

où T_0 est le temps d'exposition pour le solvant et T le temps d'exposition de la solution $n = 0{,}9$ pour nos plaques.

Par conséquent, le coefficient d'absorption moléculaire est égal à :

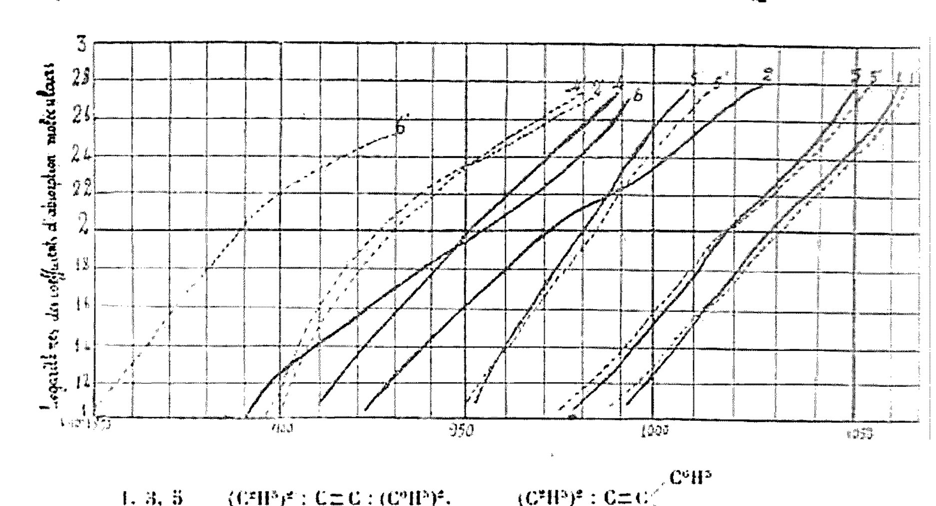
$$\Sigma = \frac{0.9}{c\,.\,d} \log \frac{T}{T_0}$$

Nous avons représenté les résultats de nos mesures par des courbes ; en ordonnées nous avons porté les logarithmes des coefficients d'absorption, en abscisses le nombre d'oscillations par secondes $\nu.10^{-12}$.

Les traits pleins représentent le coefficient d'absorption des carbures obtenus par voie de synthèse, les traits pointillés le coefficient d'absorption des carbures provenant de la déshydratation des alcools (A).

Pour les carbures (B) les courbes d'absorption des carbures obtenus par synthèse et celles des carbures de transposition se superposent pratiquement. Il n'en est plus de même pour les carbures (C). Les courbes 2', 4', 6' des carbures de transposition sont plus près du visible que celles des carbures obtenus par synthèse (2, 4, 6). Cela tient à ce que ces composés peuvent exister sous deux formes (stéréoisomères géométriques), et l'on sait que les formes stables de semblables isomères ont une courbe d'absorption située plus près du visible que celle des formes labiles (12). Or les

(12) *Etudes de photochimie*. V, HENRY, Gauthier-Villars, 1919.



1, 3, 5 $(C^2H^5)^2 : C=C : (C^6H^5)^2$, $(C^2H^5)^2 : C=C\langle{}^{C^6H^5}_{C^6H^4CH^3}$,

$(C^2H^5)^2 : C=C\langle{}^{C^6H^5}_{C^6H^4OCH^3}$ obtenus par synthèse.

1', 3', 5' les mêmes carbures obtenus par deshydratation des alcools (A) à 300°-350°

2, 4, 6 ${}^{C^2H^5}_{C^6H^5}\rangle C=C\langle{}^{C^2H^5}_{C^6H^5}$, ${}^{C^2H^5}_{C^6H^5}\rangle C=C\langle{}^{C^2H^5}_{C^6H^4CH^3}$.

${}^{C^2H^5}_{C^6H^5}\rangle C=C\langle{}^{C^2H^5}_{C^6H^4OCH^3}$ obtenus par synthèse.

2', 4', 6' les mêmes carbures obtenus par déshydratation des alcools (A) a 450°-500°.

carbures de transposition ayant été formés à plus haute température que les carbures de synthèse, contiennent une plus forte proportion de la forme stable.

En résumé, nous avons montré, dans le présent travail, que les aryl-1-phényl-2-butanols-1 qui ne peuvent perdre H^2O pour former un carbure éthylénique sans subir une transposition intra-moléculaire, donnent, suivant la température à laquelle on effectue la déshydratation, soit l'un, soit l'autre des carbures isomères théoriquement possibles.

Ces résultats sont conformes à ce que l'on pouvait prévoir d'après les règles énoncées par l'un de nous (13).

En effet des carbures :

$$(B) \quad {}^{C^2H^5}_{C^2H^5}\rangle C=C\langle{}^{C^6H^5}_{Ar} \quad \text{et} \quad {}^{C^2H^5}_{C^6H^5}\rangle C=C\langle{}^{C^2H^5}_{Ar} \quad (C)$$

celui qui possède une courbe d'absorption le plus loin du visible (énergie interne plus grande), s'est formé en chauffant l'alcool vers 300-350°. Il devait donc être possible de déplacer l'équilibre en faveur du composé le plus exothermique, c'est-à-dire le carbure (C

(13) *Loc. cit.*

en élevant la température à laquelle ou effectue la déshydratation. C'est bien ce que nous avons observé.

L'alcool secondaire (A) chauffé vers 300-350° en présence d'agglomérés de terre d'infusoires donne le carbure (B) avec migration du radical phényle.

A température plus élevée (400-450°) on obtient le carbure (C) : c'est ici le radical éthyle qui a subi la migration.

N° 140. — Dérivés halogénés du 2-oxy-naphtalène non substitués en 1 ; par M. Ch. MARSCHALK.

(29.10.1928.)

Le β-naphtol et certains de ses dérivés non substitués eu 1 ont un intérêt particulier comme copulants pour la préparation de colorants azoïques.

Parmi ces dérivés ce sont surtout l'acide-2.3-oxy-naphtoïque et ses anilides (Naphtol As etc...) qui donnent naissance à des colorants intéressants.

Ou pouvait donc se demander qu'elle serait l'influence d'autres substituants en 3 sur la nature des colorants correspondants, notamment celle des halogènes.

En 1920, époque à laquelle nous avons abordé cette question, les dérivés halogénés en 3 du 2 oxynaphtalène étaient inconnus.

Comme la position en 1 dans le β-naphtol est privilégiée et toujours substituée en premier lieu, ce fait n'avait rien d'étonnant et ce n'est que par détour que l'on pouvait envisager la synthèse de pareilles substances.

Nous avons pris comme point de départ des dérivés du 2-oxynaphtalène substitués en 3 par un halogène et en 1 par un substituant que nous comptions pouvoir éliminer par la suite.

Dans ce but nous avons envisagé d'abord l'élimination du chlore en 1- dans le 1.3-dichloro-2-oxy-naphtalène par l'amalgame de sodium après avoir constaté que l'élimination du brome dans le 1-bromo-2-oxynaphtalène se faisait facilement dans ces conditions.

La grande mobilité du brome dans cette substance a également été démontrée par MM. Wahl et Lantz (*Bull.*, t. **33**, p. 93).

Mais l'amalgame de sodium restait sans action sur le 1.3-dichloro-2-oxynaphtalène et nous avons abandonné cette voie pour une autre qui devait rapidement nous mener au but.

Celle-ci est basée sur la réduction du 1-nitroso-3-chloro-2-oxynaphtalène en aminochloronaphtol correspondant suivie de sa diazotation et la réduction du diazooxyde obtenu en 3-chloro-2-oxynaphtalène.

Nous signalons à cette occasion la difficulté que nous avons éprouvée pour diazoter l'amino-chloro-naphtol en question.

Il est connu depuis longtemps que les aminonaphtols 1.2 et 2.1 ne se laissent pas diazoter dans les conditions habituelles. Grandmougin et Michel (*D. ch. G.*, t. **25**, p. 983) ont démontré que l'acide nitreux en milieu acide agissait immédiatement comme oxy-

dant et les transformait en β-naphtoquinone avec dégagement d'azote. Plus tard, Geygi a breveté un procédé de diazotation basé sur l'action du nitrite de cuivre sur les chlorhydrates des aminonaphtols avec obtention des diazooxydes (brevet allemand 172.416).

Cette méthode de diazotation a également échoué avec les chlorhydrates des aminonaphtols halogénés, par contre, nous avons abouti en faisant réagir le nitrite de cuivre sur des aminonaphtols libres en absence de tout acide minéral.

L'élimination de l'azote s'obtient facilement par l'action du stannite de soude.

Le même principe nous a permis de préparer le 3-bromo-2-oxy-naphtalène par le 1-nitroso-3-bromo-2-oxy-naphtalène et le 3.4-dichloro-2-oxy-naphtalène par le 1-nitroso-3.4-dichloro-2-oxy-naphtalène.

Les trois substances qui nous ont servi de matières premières ont été décrites par Zincke et ses collaborateurs (Th. Zincke et Schmunck (*Ann.*, t. **257**, p. 136; Brömm, *Bull.*, t. **21**, p. 388), qui en ont également prouvé la constitution.

Entre temps d'autres chercheurs ont étudié les possibilités d'élimination d'un ou plusieurs atomes d'halogène dans les naphtols polyhalogénés à l'aide de réducteurs appropriés.

C'est ainsi que Franzen et Stauble (1) ont réussi pour toute une série de dérivés polybromés alors que leurs essais avec les dérivés polychlorés restèrent sans résultat.

Ce travail a servi de point de départ à un brevet de l'I. G., n° 431.165, qui décrit entre autres la préparation de 3-chloro- et du 3.4-dichloro-2-oxy-naphtalène par réduction partielle du 1.3-dichloro et du 1.3.4-trichloro-2-oxynaphtalène à l'aide de poudre de zinc + alcool en présence de traces de cuivre ou d'hydrate ferreux en milieu aqueux.

Nous avons pu identifier les produits obtenus selon les principes du brevet allemand n° 431.165 avec les nôtres, ce qui est une nouvelle preuve pour leur constitution.

Les nouveaux dérivés du β-naphtol ne présentent pas les avantages auxquels on aurait pu s'attendre par analogie..

Les teintures développées sur fibre avec les diazos de *p*- de *m*-nitraniline et d'autres développeurs courants diffèrent plus ou moins par leur nuance des teintures correspondantes obtenues avec le β-naphtol. Mais leur solidité à la lumière n'est pas meilleure.

Il n'est pas aisé de dégager une règle en ce qui concerne l'influence de l'halogène en 3 sur la nuance des colorants obtenus.

Le *p*-nitro-diazobenzène donne avec les 3 nouveaux naphtols halogénés des rouges un peu plus jaunâtres que le β-naphtol, tandis que le *m*-nitro-diazobenzène donne des orangés qui sont tous plus rouges que le *m*-nitro-benzène-azo-β-naphtol.

Le colorant dérivé du 3-4-dichloro-2-oxy-naphtalène s'en rapproche le plus, suit le dérivé correspondant du 3-bromo-2-oxy-naphtalène, puis celui du 3-chloro-2-oxy-naphtalène qui est l'orangé le plus rouge des trois.

(1) *Journ. f. pr. Ch.*, t. 103, p. 352.

En résumé, nous décrivons une nouvelle méthode de préparation pour les diazooxydes dérivés des 1-amino-2-oxy-naphtalènes halogénés en 3 et 3.4, leur transformation en β-naphtols halogénés correspondants et non substitués en 1.

Parmi ces dérivés simples du β-naphtol le 3-chloro-2-oxynaphtalène et le 3-4-dichloro-2-oxy-naphtalène ont été obtenus depuis par une autre voie ; nous avons établi l'identité de ces produits avec les nôtres.

Le 3-bromo-2-oxy-naphtalène n'a pas encore été décrit.

L'introduction dans le β-naphtol de l'élément halogène en position 3 modifie la nuance des colorants azoïques qui en dérivent mais n'en augmente pas la solidité à la lumière.

3-Bromo-2-oxynaphtalène.

OH
Br

Le 1-nitroso-3-bromo-2-oxy-naphtène qui sert de point de départ à cette préparation est obtenu selon Brömme (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 388).

Nous avons opéré dans les conditions suivantes : 100 gr. de 1-nitroso-β-naphtol bien sec et finement pulvérisé sont introduits dans 300 cc. de chloroforme.

On introduit très lentement et en refroidissant par de l'eau glacée 100 gr. de brome. La durée de l'introduction est de 1 heure environ.

On filtre le produit pâteux sur le vide, lave sur filtre avec très peu de chloroforme. Le produit jaunâtre est séché à l'air. Le rendement est de 195 gr.

Pour l'élimination d'acide bromhydrique de ce produit d'addition et sa transformation en monobromo-nitroso-β-naphtol on introduit le produit ainsi obtenu et finement pulvérisé dans une solution de 18 gr. de soude caustique dans 5 litres d'eau. On agite à température ordinaire jusqu'à dissolution complète et passe la solution verte au tamis pour s'assurer de la dissolution intégrale.

On contrôle l'alcalinité de la solution au tournesol puis on précipite le produit monobromé par l'acide chlorhydrique jusqu'à faible acidité.

Le précipité jaune est filtré et lavé à neutralité.

La pâte obtenue est utilisée telle quelle pour la transformation en :

3-Bromo-1-amino-2-oxynaphtalène.

NH^2 OH
Br

On empâte avec 1,250 cc. d'eau, place la suspension tamisée dans un ballon muni d'une agitation mécanique et ajoute en une

seule fois 200 gr. d'hydrosulfite de soude. La température monte à 30-35° et la couleur du produit vire du jaune au gris. Après 40 min. environ on filtre, lave et utilise la pâte obtenue pour la diazotation.

3-Bromo-naphtalène-1.2-diazooxyde.

La pâte de l'opération précédente est diluée avec 1250 cc. d'eau. puis on ajoute à cette suspension une solution de 51,2 de nitrite de soude et 74 gr. de sulfate de cuivre dans peu d'eau.

On maintient une bonne agitation dans le mélange pendant 1 h. environ à température ordinaire puis on chauffe encore 10 min. vers 50° sans toutefois dépasser cette température. Le produit a un aspect marron parsemé de petits grains jaunes. On filtre et lave à l'eau.

Le diazo-oxyde ainsi obtenu est pratiquement insoluble dans l'eau froide contrairement au diazooxyde non halogéné dérivé de l'amino-naphtol-1.2. On peut le cristalliser de l'eau bouillante dans laquelle il est peu soluble avec décomposition partielle. On l'obtient ainsi en aiguilles jaunes qui copulent en milieu alcalin avec la résorcine en rouge violacé et se transforment en bromonaphtol avec dégagement d'azote par l'action du stannite de soude.

Pour la réduction du diazo-oxyde en 3-bromo-2-oxynaphtalène on emploie le produit brut de la diazotation que l'on met en suspension dans 1 litre d'eau.

On opère dans un ballon de 5 litres muni d'une agitation mécanique à cause des mousses qui se forment par le dégagement d'azote.

On introduit lentement une solution de stannite de soude fraîchement préparée avec 150 gr. de chlorure stanneux et la lessive de soude nécessaire.

On chauffe progressivement vers 75-80° et laisse refroidir à 55 après cessation du dégagement d'azote. On précipite par l'acide chlorhydrique en excès, filtre, lave et sèche le bromonaphtol obtenu. On obtient 61 gr. d'un produit brut que l'on extrait par la ligroïne qui ne dissout pas les impuretés. Par concentration de la solution on obtient 41gr.5 de produit purifié.

Le 3-bromo-2-oxy-naphtalène cristallise de la ligroïne en aiguilles incolores du P. F. 84-85°. Il peut être distillé sans décomposition en petites quantités et a une odeur caractéristique. Il est est très soluble dans l'alcool et le benzène, très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante. Il copule avec les diazos.

Dosage du Br, selon Pringsheim : 0gr,2 substance utilisent 9 cc. $AgNO^3$ n/10, soit 0gr,072 Br = 36 0/0. Théorie pour $C^{10}H^7OBr$ mol. 223 = 35,8 0/0 Br.

3-Chloro-2-oxynaphtalène.

OH

Cl

Le 3-chloro-1-nitroso-2-oxy-naphtalène peut être préparé selon Zinke et Schmunck A 257, 111 par l'action de la quantité théorique de chlore sur le nitroso-β-naphtol en solution chloroformique.

Nous avons obtenu le même produit par l'action du chlorure de sulfuryle en milieu de tétrachloréthane sur le nitroso-β-naphtol.

On introduit 50 gr. de nitroso-β-naphtol sec dans 200 gr. tétrachloréthane puis goutte à goutte et en refroidissant la solution par l'eau glacée, 50 gr. chlorure de sulfuryle. On maintient pendant 12 h. à 15-20° et filtre ensuite les cristaux formés. On lave à l'essence minérale, réempâte avec l'eau et lave à neutralité, essore et sèche à 90-95°.

Rendement: 49 gr. Le produit ainsi obtenu cristallisé de l'acide acétique fond à 168° et ne donne pas de dépression avec un produit préparé d'après Zincke et Schmunck. La solution sulfurique est rouge, les solutions dans la soude diluée vertes.

3-Chloro-1-amino-2-oxynaphtalène.

NH^2

OH

Cl

On empâte 30 gr. de nitroso-chloro-β-naphtol avec 2000 à 2500 cc. eau et le met en solution par addition de lessive de soude jusqu'à faible alcalinité à la phénolphtaléine (environ 20 cc. à 36° Bé). On reprécipite alors par l'acide acétique jusqu'à très faible acidité au papier tournesol. Le nitrosochloronaphtol ainsi finement divisé est réduit dans le même milieu par addition de 100 gr. d'hydrosulfite de soude.

On maintient une agitation modérée dans la suspension pendant 20 à 30 minutes et filtre le produit légèrement grisâtre puis lave à l'eau additionnée d'environ 1 gr. d'hydrosulfite au litre.

L'amine ainsi obtenue se présente au microscope sous l'aspect de petites aiguilles incolores.

On l'emploi sans séchage préalable à l'opération suivante :

3-Chloro-naphtalène-1.2-diazooxyde.

N

N

O

Cl

On empâte l'amino-chloro-naphtol de l'opération précédente dans 300 cc. d'une solution de nitrite de cuivre préparée avec 36 gr.

sulfate de cuivre et 9 gr. nitrite de soude. On maintient pendant 3 h. à température ordinaire, filtre le produit jaune olive et lave à l'eau froide.

Le diazooxyde forme des aiguilles jaunes insolubles dans l'eau et qui copulent en rouge violet avec une solution alcaline de résorcine.

Réduction du diazooxyde en 3-chloro-2-naphtol.

Le diazooxyde empâté avec 300 cc. d'eau est placé dans une conserve de 5 à 6 litres munie d'une bonne agitation mécanique. On ajoute par petites portions une solution de stannite de soude préparée avec 79 gr. de protochlorure d'étain et environ 300 gr. de lessive de soude à 36° Bé.

Lorsque la mousse est tombée on chauffe pendant 1/2 h. à 90° et acidifie par un excès d'acide chlorhydrique. Le 3-chloro-2-oxynaphtalène cristallise par refroidissement. On lave à neutralité et sèche à 50-60°.

Le produit brut est extrait par l'essence légère de pétrole (Eb. 45-75°). Après concentration de la solution à 100 cc. on obtient par refroidissement des aiguilles incolores fondant à 90°. Le rendement est de 15gr,3.

Le 3-chloro-2-oxynaphtalène est peu soluble dans l'eau froide, plus dans l'eau bouillante; il est entraînable à la vapeur d'eau et facilement soluble dans les solvants habituels. On peut le distiller sans décomposition, son odeur est caractéristique et ressemble à celle du 3-bromo-2-oxynaphtalène. Le 3-chloro-2-oxynaphtalène copule normalement avec les diazos.

Analyse. — Par la méthode de Baubigny-Chavanne 0gr,3304 substance correspondent à $Ag.NO^3$ $n/10$ = 18cc,4. — Trouvé : Cl 0/0, 19.77. — Théorie : Cl 0/0, 19.9.

Identification avec le 3-chloro-2-oxynaphtalène obtenu selon le principe du brevet allemand n° 481.165.

La préparation du 3-chloro-2-oxynaphtalène par réduction partielle du 1.3-dichloro-2-oxynaphtalène conduit facilement à des mélanges soit avec du β-naphtol, soit avec du produit non attaqué. Comme les mélanges de β-naphtol et de 3-chloro-β-naphtol ne marquent pas de dépression de P. F. on ne peut apprécier la pureté des produits obtenus que par l'analyse.

On charge dans un petit autoclave : 10 gr. de 1.3-dichloro-β-naphtol puis une suspension d'hydrate ferreux fraîchement préparée avec 50 gr. sulfate ferreux, 400 cc. eau et la quantité de soude théorique.

On chauffe à 120° pendant 8 h. Le contenu de l'autoclave est alcalinisé par NaOH et filtré sur Buchner. Le filtrat alcalin acidulé laisse déposer des cristaux blancs. Après deux cristallisations de la ligroïne il fond à 92° C et ne donne pas de dépression de P. F. avec le 3-chloro-2-oxynaphtalène préparé par le nitroso-β-naphtol.

Avec le *m*-nitro-diazobenzène il donne également un colorant orangé rouge.

Analyse. — Subst., 0^{gr},2238 correspondent à $AgNO^3$ $n/10 = 12^{cc},87$ soit Cl 0/0, 20.4. — Théorie pour $C^{10}H^7OCl$ 0/0, 19.9.

3.4-Dichloro-2-oxynaphtalène.

On obtient cette substance lorsqu'on applique le procédé décrit en détail pour le 3-chloro-2-oxynaphtalène au 3.4-dichloro-nitroso-β-naphtol.

On obtient intermédiairement le 1-amino-3.4-dichloro-2-oxynaphtalène et le diazooxyde correspondant.

Le 3.4-dichloro-2-oxynaphtalène est purifié par cristallisation de la ligroïne et par distillation.

Petites aiguilles incolores P. F. 108° (DRP 431.165 : P. F. 108°).

Par l'action de quantités théoriques de nitrite de soude et d'acide chlorhydrique sur une suspension aqueuse de 3.4-dichloro-2-oxynaphtalène on obtient un produit jaune d'or qui est identique avec le 3.4-dichloro-1-nitroso-2-oxynaphtalène. Après cristallisation de l'acide acétique glacial il ne donne pas de dépression de P. F. avec celui-ci.

(Laboratoire scientifique des Etablissements Kuhlmann,
Usine de Villers-Saint-Paul.)

N° 141. — Recherches dans la série des phénylindènes : I. La β.β-diphénylhydrindone ; par MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Paul Marshall DEAN.

(9.11.1928.)

Partie théorique.

A. — On sait que l'hydrocarbure désigné sous le nom de rubrène (1) jouit de la propriété de fixer à froid une molécule d'oxygène, sous l'influence de la lumière, en donnant un peroxyde dissociable à chaud, en rubrène et oxygène libre. Cette dissociation, qui est accompagnée d'émission de la lumière (2), se produit déjà à froid sous l'influence de la lumière elle-même, de sorte que le peroxyde possède, à la température ordinaire, une tension de dissociation (3).

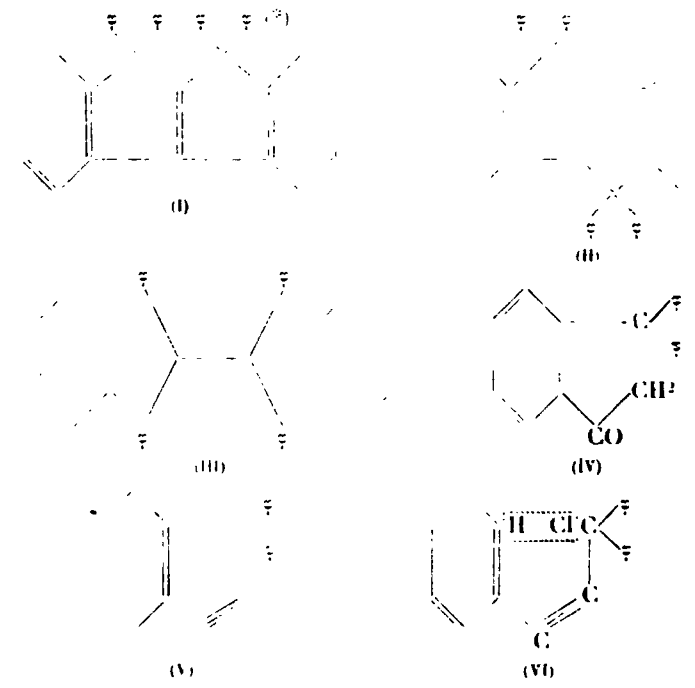
Cet ensemble de faits établit un rapprochement entre le rubrène et l'hémoglobine, laquelle donne à froid un peroxyde, l'oxyhémo-

(1) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et P. M. Dean, *C. R.*, 1926, t. **182**, p. 1584.
(2) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et C. L. Butler, *C. R.*, 1926, t. **183**, p. 101.
(3) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et L. Girard, *C. R.*, 1928, t. **186**, p. 1166.

globine, doué lui aussi d'une tension de dissociation à la température ordinaire.

La propriété de donner un peroxyde dissociable est fondamentale, puisque, en définitive, c'est à elle que revient la fonction respiratoire des pigments sanguins, et l'on voit par là tout l'intérêt qu'il y aurait à connaître les sortes d'enchaînements d'atomes qui peuvent la faire apparaître dans une molécule : c'est ce qui nous a incités à ne rien négliger pour établir la nature du groupement qui imprime un tel caractère au rubrène. Il était donc indispensable de fixer tout d'abord avec certitude la constitution exacte de cet hydrocarbure.

Le problème a été abordé simultanément par l'analyse et la synthèse. Mais, tandis que les premiers essais de synthèse étaient inspirés par les formules de constitution I et II, qui avaient paru les plus rationnelles (4), les travaux poursuivis dans les autres voies faisaient ressortir la valeur de la formule III (5), qui a été finalement établie par l'étude des produits de la scission oxydante (6).



(I) (II) (III) (IV) (V) (VI)

(4) Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, *Zeit. phys. Ch.*, Cohen-Festband, 1927, t. 130, p. 472.

(5) A. Willemart, *C. R.*, 1928, t. 187, p. 385.

(6) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et L. Enderlin, *C. R.*, 1928, t. 187, p. 406.

* Pour simplifier la représentation des formules, on indique le phényle C^6H^5- par la lettre grecque φ.

Il pouvait alors sembler vain de continuer dans la direction primitive des essais de synthèse qui paraissaient voués à un échec certain. Nous n'y avons cependant pas renoncé : d'une part, en effet, la constitution proposée ne pourra, vu son importance, être considérée comme définitivement hors de conteste que quand elle sera basée sur un ensemble de preuves concordantes, et, d'autre part, l'obtention d'isomères du rubrène ne sera pas sans intérêt pour renseigner sur la nature des groupements générateurs de peroxydes dissociables.

Nous poursuivons donc systématiquement la synthèse de divers isomères du rubrène, au même titre que celle de cet hydrocarbure lui-même et de corps analogues : ce sont les premiers résultats de nos recherches sur quelques dérivés de phénylindènes, préparés en vue de les utiliser à l'obtention d'hydrocarbures contenant des cycles pentagonaux, qui vont faire l'objet du présent mémoire et des suivants.

B. — Partant de la β.β-diphénylhydrindone IV, nous nous sommes proposé de lui enlever les éléments de l'eau, avec l'espoir que l'hydrocarbure V, sans doute instable et même non isolable qui en résulterait, se dimériserait aussitôt, suivant l'une des deux formules I et II, ou suivant les deux à la fois.

On remarquera que les deux derniers stades de ce processus sont calqués sur ceux que nous admettions au début pour la formation du rubrène, quand nous supposions qu'il pouvait avoir l'une des formules I ou II. Nous pensions, en effet, que le chlore de l'éther chlorhydrique $(C^6H^5)^2\underset{(1)}{C}Cl\text{-}\underset{(2)}{C}{\equiv}\underset{(3)}{C}\text{-}C^6H^5$ s'éliminerait *directement* avec un atome d'hydrogène appartenant au noyau benzénique sondé au carbone 3 (formule VI), réaction qui devait donner, elle aussi, le carbure intermédiaire V.

A l'heure actuelle, l'élimination directe paraît peu probable : il y a vraisemblablement migration du chlore, avant la cyclisation (5).

Nous allons décrire ci-dessous la préparation de la β.β-diphénylhydrindone par cyclisation de l'acide β.β β-triphénylpropionique.

Partie expérimentale.

Acide β.β.β-triphénylpropionique $(C^6H^5)^3C\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$.

Préparation. — Deux procédés ont été utilisés : condensation du bromure de triphénylméthyle avec le malonate d'éthyle sodé (7) et condensation du triphénylcarbinol avec l'acide malonique (8).

C'est le procédé de Fosse qui est le plus pratique ; voici comment nous l'avons mis en œuvre : 20 gr. de triphénylcarbinol, 8 gr. d'acide malonique et 8 gr. d'anhydride acétique, sont chauffés

(7) Henderson, *Chem. Soc.*, 1887, t. 51, p. 224.
(8) Fosse, *C. R.*, 1907, t. 145, p. 196. — Voir aussi : Hellerman, *Am. chem. Soc.*, 1927, t. 49, p. 1735.

ensemble, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, au bain d'huile, que l'on porte à la température de 170°-180°.

La masse fond et, dès la température de 150° (bain d'huile), un vif dégagement d'anhydride carbonique est observé, suivant la réaction :

$$(C^6H^5)^3\text{-}COH + CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CO^2H =$$
$$(C^6H^5)^3\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CO^2H + CO^2 + H^2O$$

L'eau est absorbée par l'anhydride acétique.

Quand le dégagement d'anhydride carbonique cesse, on coule le liquide chaud dans un mortier de porcelaine et, dès la solidification, on traite la masse par un grand excès de potasse en solution aqueuse à 2,5 0/0. L'épuisement par la liqueur alcaline est terminé à l'ébullition dans un ballon : il reste, comme résidu, le triphénylcarbinol n'ayant pas réagi et qui peut servir pour des préparations ultérieures.

L'addition d'acide sulfurique à la liqueur alcaline précipite l'acide triphénylpropionique presque pur ; une seule cristallisation dans l'alcool donne le produit pur (fus. 179°-180°). Rendement 76 0/0.

β.β-*Diphénylhydrindone* $C^6H^4\left<\begin{matrix}CO\text{———}\\C(C^6H^5)^2\end{matrix}\right>CH^2$.

Préparation. — On condense l'acide triphénylpropioniqne sur lui-même en le chauffant avec l'acide sulfurique, suivant la réaction :

$$(C^6H^5)^3C\text{-}CH^2\text{-}CO^2H = C^6H^4\left<\begin{matrix}CO\text{———}\\C(C^6H^5)^2\end{matrix}\right>CH^2 + H^2O$$

La principale précaution à prendre consiste à éviter un échauffement trop grand ou trop prolongé, qui peut abaisser beaucoup ou même annuler le rendement. 3 gr. d'acide triphénylpropionique pulvérisé sont traités dans un ballon par 25 cc. d'acide snlfurique concentré ; on chauffe à feu nu, en flamme blanche, en agitant vivement, de manière à atteindre rapidement la température de 70°, sans la dépasser. Dès que la dissolution est complète, on coule sur une quantité de glace pilée suffisante pour qu'il ne risque pas d'y avoir d'échauffement : cette dernière précaution est indispensable.

Le produit presque blanc ainsi obtenu est mis en solution dans l'éther et débarrassé de l'acide n'ayant pas réagi par des lavages avec une solution de soude à 10 0/0. Une seule cristallisation dans l'alcool donne des cristaux blancs très purs.

Propriétés. — La β.β-diphénylhydrindone est un corps blanc cristallisé, fus. 129°-130°, relativement peu soluble à froid dans les solvants organiques, beaucoup plus soluble à chaud.

La position toute particulière du CH^2 (voir formule IV) confère à cette cétone une haute réactivité, que nos études en cours mettent en évidence : ces réactions seront publiées ultérieurement.

Analyses. — I. Subst., 0gr,2579 ; CO^2, 0gr,8352 ; H^2O, 0,1366 ; C 0/0, 88,42 ; H 0/0, 5,93. — II. Subst., 0gr,2577 ; CO^2, 0gr,8393 ; H^2O, 0gr,1370 ; C 0/0, 88,82 ; H 0/0, 5,95. — Calculé pour $C^{21}H^{16}O$: C 0/0, 88,69 ; H 0/0, 5,67.

Oxime. — Elle a été préparée par chauffage à reflux pendant 3 heures de 0gr,57 de cétone, 0gr,14 de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0gr,72 de soude dans un peu d'alcool.

Après cristallisation dans l'alcool, l'oxime fond à 155°-156°.

Analyses. — I. Subst., 0gr,6451 ; N, 26cc,7 (18°,5, 757mm,9). — Trouvé : N 0/0, 4,68. — II Subst., 0gr,6495 ; N 26 cc. (15°,5, 763mm,3). — Trouvé : N 0/0, 4,67. — Calculé pour $C^{21}H^{17}ON$: N 0/0, 4,68.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique.)

N° 142. — Recherches dans la série des phénylindènes. II. passage de la β.β-diphénylhydrindone à l'α.β-diphénylindone; par MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et François BAYLOCQ.

(11.9.1928.)

Nous avons cherché à passer de la β.β-diphénylhydrindone (I) à l'un des hydrocarbures (III) ou (IV) en essayant de préparer l'hydrocarbure acétylénique (II), lequel devait, pensions-nous, se dimériser aussitôt formé (1) précisément suivant les formules (III) ou (IV). A cet effet, les procédés connus de transformation du groupe $-CO-CH^2-$ en fonction acétylénique ont été mis en œuvre, mais les réactions ont suivi un cours tout différent de celui qui était attendu.

A. — Si l'on traite la cétone par un penta-halogénure de phosphore, en vue de transformer le carbonyle -CO- en dérivé dihalogéné $-CX^2-$, suivant la réaction classique, on constate que c'est exclusivement le carbone méthylénique qui est attaqué, les 2 atomes d'hydrogène qu'il porte étant successivement remplacés par 2 atomes d'halogène. Ainsi, avec le pentabromure de phosphore on obtient facilement la cétone dibromée $-CO-CBr^2-$, aussi bien à partir de la cétone $-CO-CH^2-$, qu'à partir de son dérivé monobromé -CO-CHBr-. La méthode ordinaire de passage aux corps acétyléniques n'était donc pas utilisable.

On aurait pu songer aussi à la voie détournée indiquée par Kunckell et ses collaborateurs (2), c'est-à-dire, en principe, monohalogénation du méthylène, (-CO-CHX-), puis attaque du carbonyle par PCl^5 de façon à obtenir, après élimination d'hydracide, l'hydrocarbure éthylénique dihalogéné -CX=CX-, auquel on arrache les 2 halogènes par l'action d'un métal. Mais on vient de voir que le carbonyle était beaucoup moins sensible à l'action des agents d'halogénation que le méthylène voisin, de sorte que l'action d'un halogénure de phosphore ne donne pas le dérivé éthylénique ci-dessus.

(1) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et P. M. DEAN, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1928, t. **43**, p. 1367.

(2) KUNCKELL et collaborateurs, *D. ch. G.*, 1900, t. **33**, p. 2654 et 3261 ; *Ber. D. Pharm. Ges.*, 1913, t. **23**, p. 188.

Une dernière tentative restait à faire : attaque énergique du dérivé dihalogéné -CO-CX^2- par les halogénures de phosphore, avec l'espoir que la substitution de l'atome d'oxygène donnerait soit le corps tétrahalogéné -CX^2-CX^2-, soit plutôt (par perte de X^2) le corps dihalogéné -CX=CX-, à partir desquels la formation d'une liaison acétylénique par déshalogénation paraissait possible. Quelques essais sommaires ont été faits dans ce sens, et l'on a obtenu, en traitant la cétone dibromée par les bromures de phosphore, un corps fondant à 143-144°. Mais cette étude, qui a été continuée par la suite, fut alors interrompue au profit de celle des propriétés curieuses présentées par la cétone et ses dérivés halogénés (voir ci-dessous).

Cette sensibilité du méthylène nous a suggéré l'idée d'appliquer au cas présent la remarquable réaction de Curtius (3) dont nous rappelons le principe : partant d'une dicétone-α, -CO-CO-, on forme la dihydrazone, -C——C-, (ou bishydraziméthylène), puis,

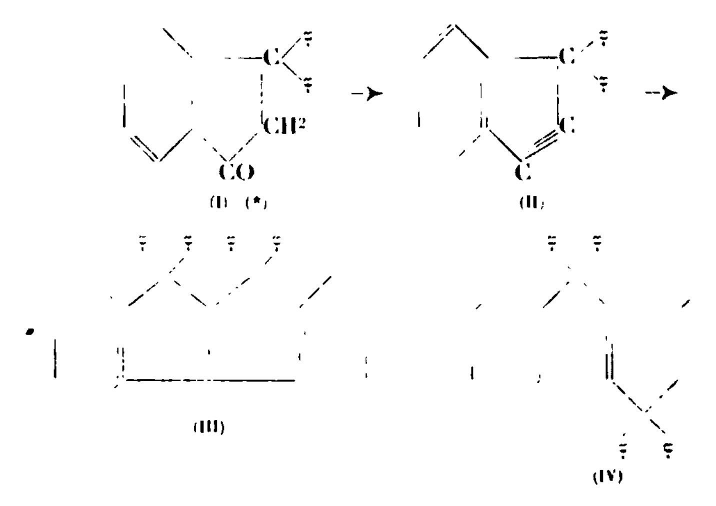
$$\begin{array}{cc} -C & \!\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\; C- \\ \| & \| \\ N & N \\ \backslash & \backslash \\ NH^2 & NH^2 \end{array}$$

par oxydation, le bisazométhylène -C——C- ; ce dernier se

$$\begin{array}{cc} -C & \!\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\; C- \\ / \backslash & / \backslash \\ N\!=\!N & N\!=\!N \end{array}$$

décompose en donnant de l'azote libre et le corps acétylénique -C≡C- + $2N^2$. Nous nous sommes assurés, à partir du benzile C^6H^5-CO-CO-C^6H^5, que l'ensemble des réactions aboutissait bien au tolane C^6H^5-C≡C-C^6H^5, avec des rendements appréciables.

Il fallait donc tout d'abord obtenir la dicétone α (V). Mais ici encore des singularités sont apparues dans la manière dont s'est



(3) Th. Curtius et K. Thun, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1891, t. **44**, p. 161.
* Pour simplifier la représentation des formules on indique le phényle C^6H^5 par la lettre grecque φ.

(V) (VI)

— AB

— 2HBr

(VII) (VIII)

(IX) (X)

(XI)

comportée la diphénylhydrindone : la réaction de nitrosation a paru se produire normalement, mais les essais d'hydrolyse par la méthode de Bouveault et Locquin (1) ont donné un corps jaune qui n'est pas la dicétone-α attendue. Ce corps se décompose par chauffage avec explosion et dégagement de vapeurs nitreuses; son étude a été également remise à une date ultérieure.

B. — Le point sans doute le plus curieux de l'histoire de la β.β-diphénylhydrindone est l'extraordinaire facilité avec laquelle ce

(1) Bouveault et R. Locquin, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1904, t. 31, p. 1169.

corps et ses dérivés halogénés en α se transforment eu α.β-diphényl-indone (VII). Cette transformation comporte simultanément : 1° le passage du squelette de l'hydrindène à celui de l'indène, par perte de deux atomes monovalents, les atomes A et B situés sur le carbone en α (VI); 2° migration en α de l'un des deux phényles primitivement situés en β.

C'est le dérivé monobromé qui donne la réaction avec le pins de facilité :

$$C^6H^4-C(C^6H^5)^2-CHBr-CO \longrightarrow C^6H^4-C(C^6H^5)-C(C^6H^5)-CO + HBr$$

Par simple chauffage, ce corps perd de l'acide bromhydrique dès la température de 150°, en fournissant la diphénylindone : les rendements sont tels (plus de 75 0/0 en produit purifié) qu'il y a là un excellent procédé de préparation de la diphénylindone.

On obtient également de la diphénylindone aussi bien à partir de la cétone elle-même que de son dérivé dibromé en α, en enlevant 2 H à la première et 2 Br an second. L'hydrogène est enlevé par chauffage avec du soufre (il se dégage H^2S) et le brome avec un métal, mais la tendance à la formation de l'indone est telle qu'il s'en produit en quantité appréciable par simple chauffage de chacun des deux corps purs.

Cette transformation présentait un intérêt exceptionnel pour l'objectif général de ces recherches, la fixation de la formule du rubrène : elle signalait, en effet, un grand écueil, la possibilité de migration des phényles, avec les risques d'erreurs qui en résultent. A la vérité, ou sait depuis longtemps (5) que des groupements carbonés peuvent parfois se déplacer le long d'une chaîne, par exemple, lors de la transposition pinacolique ou du réarrangement benzilique, pour ne citer que deux exemples classiques, et l'on sait également que le reste phénylique C^6H^5- présente une aptitude toute spéciale à la migration. Mais, malgré les progrès réalisés, l'on n'est pas encore en mesure de prédire toujours avec certitude si une réaction donnée entraînera une migration et, dans ce cas, la nouvelle distribution des groupements. Aussi devait-on considérer comme un indice important le fait que, chez des corps sans doute apparentés avec celui dont nous recherchions la formule, une migration pouvait se produire avec la plus grande facilité : d'autant plus que, si l'on possède de copieux renseignements sur les migrations le long d'une chaîne ouverte, l'on est beaucoup plus pauvre en documents sur le même phénomène le long des cycles. Il nous a donc paru nécessaire de nous appesantir sur cette réaction pour la bien préciser.

Nous nous sommes tout d'abord préoccupés d'identifier le produit de la transformation, la diphénylindone. Ce corps a été déjà signalé

(5) Voir l'exposé général présenté au Conseil Solvay de 1925 par MM. Tiffeneau et Orékhoff, dont on connaît les importantes contributions à la question (2e Conseil de Chimie Solvay, p. 247, Gauthier-Villars 1926).

à plusieurs reprises et préparé par plusieurs procédés (6) (7) (8) (9) (10). Nous l'avons préparé par la méthode d'Orékhoff (9), enlèvement de 2 HBr au dibromure de benzaldésoxybenzoïne C^6H^5–CHBr–CBr (C^6H^5)–CO–C^6H^5 (et formule VIII), et nous avons constaté l'identité des deux produits d'origines différentes; ils ont d'ailleurs un aspect caractéristique, en magnifiques cristaux rouges rubis.

Mais ici une difficulté théorique se présentait : le produit avait-il bien la constitution que lui avaient attribuée les auteurs? Superflue auparavant, la question s'imposait maintenant, puisque nous venions d'établir que les phényles pouvaient se déplacer bien facilement au cours de certaines des réactions qui donnaient naissance à ce produit, et, si l'on admettait qu'il pouvait y avoir une migration dans notre nouvelle synthèse, rien ne s'opposait à ce que l'on fît la même supposition à propos des synthèses décrites antérieurement *.

Ainsi, un seul fait était désormais certain : l'une au moins des 2 sortes de réactions** génératrices de la prétendue diphénylindone comportait nécessairement une transposition intramoléculaire, sans que l'on eût le droit d'affirmer que c'était l'une plutôt que l'autre. Mais, si c'était la réaction d'Orékhoff qui comportait la migration, le produit résultant ne pouvait pas être l'α.β-diphénylindone.

En supposant que ce soit notre réaction qui ait lieu sans transposition, élimination pure et simple de AB (formule IX), seule une formule dimère X ou XI devenait vraisemblable : nous avons alors fait la cryoscopie et reconnu que la molécule était monomère. Dans ces conditions, il était naturel de conclure que notre réaction était celle qui se produisait avec transposition, et, par conséquent, d'accepter pour le corps en cristaux rouges rubis la constitution anciennement admise d'une α.β-diphénylindone, constitution, à la vérité peu satisfaisante pour expliquer la coloration, mais s'accordant bien avec la plupart des modes de formation, ainsi qu'avec la nature des produits de scission alcaline (11).

De là doit résulter une grande circonspection pour accepter définitivement une formule de constitution du rubrène, puisqu'une

(6) Georges HEIL et Victor MEYER, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 2787; Adolph DAHL, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 2839; Victor MEYER et Hermann WEIL, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1281; Ernst WEITZ et Alfred SCHEFFER, *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 2341; SCHLENK et BERGMANN, *Ann. der Chem.*, 1928, t. **483**, p. 257.

(7) J. THIELE et P. RUGGLI, *Ann. der Chem.*, 1912, t. **393**, p. 68.

(8) Alex. ORÉKHOFF, *D. ch G.*, 1914, t. **47**, p. 90.

(9) Alex. ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.* (4), 1919, t. **25**, p. 597.

(10) Remo de FAZI, *Gaz*, 1924, t. **54**, p. 996; *ibid.*, 1927, t. **57**, p. 545.

* En particulier la réaction d'Orékhoff que nous avons mise en œuvre et qui a des analogies avec la nôtre (élimination spontanée de HBr par simple chauffage).

** La même observation est valable pour les autres modes de formations, le second procédé d'Orékhoff et ceux des autres auteurs mentionnés plus haut.

(11) DAHL *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 2841; V. MEYER et H. WEIL, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 1281.

migration de phényle se produit si aisément au cours d'une réaction très analogue à celle qui sert à préparer cet hydrocarbure (cyclisation par élimination de HCl).

Quant au mécanisme, il doit être sans doute celui qu'avait déjà proposé Tiffeneau pour d'autres migrations, élimination de AB, avec formation intermédiaire du radical libre divaient (IX), puis réarrangement intérieur de cette molécule instable.

C. — Les expériences concernant les recherches ci-dessus ayant consommé de grandes quantités de β.β-diphénylhydrindone, nous nous sommes préoccupés d'améliorer la préparation de cette matière première, et tout spécialement de voir s'il ne serait pas plus avantageux de passer par le chlorure d'acide, malgré la complication de la préparation d'un produit intermédiaire de plus. Nous sommes d'ailleurs revenus au 1er procédé (1), lequel, bien conduit, donne des rendements satisfaisants.

Partie expérimentale.

1° *Action du brome sur la β.β-diphénylhydrindone.*

Le brome réagit facilement, à température peu élevée, en donnant, suivant les proportions, le dérivé monobromé ou le dérivé dibromé.

A. — *Dérivé monobromé.* — Sur 8gr,76 de cétone en solution dans le sulfure de carbone on verse peu à peu 4gr,93 de brome, dilué dans poids égal du même solvant. La réaction s'amorce dès la température ordinaire et se poursuit régulièrement. Après les traitements habituels et purification dans un mélange de 1 volume de benzène et 2 volumes de ligroïne, on obtient, avec un excellent rendement, le dérivé monobromé en cristaux blancs, fus. inst. (bloc Maquenne) 154°-155°.

Ce corps est très sensible à la chaleur et sa fusion ne se produit qu'avec décomposition (voir plus loin). Déjà ses solutions prennent par chauffage une teinte rose que conservent les cristaux précipités par refroidissement : on enlève cette teinte rose par des lavages.

Analyses. — Subst. 0gr,5234; AgBr, 0gr,2688; Br 0/0, 21,8. Subst., 0gr,5735; AgBr, 0gr,2955; Br 0/0, 21,9. — Calculé pour $C^{21}H^{15}OBr$: Br 0/0, 22,01.

B. — *Dérivé dibromé.* — On le prépare à partir de la cétone ou de son dérivé monobromé, soit par action du pentabromure de phosphore (voir ci-dessous), soit par action directe du brome. Une solution sulfocarbonique de 23gr,8 de cétone est traitée par 10gr,10 de brome dilué dans le même poids de sulfure de carbone : on chauffe légèrement, vers 35°. On purifie par lavage à l'éther et cristallisation dans un mélange benzène-ligroïne.

Cristaux blancs, fus. inst. (bloc Maquenne) 205°, peu solubles dans l'éther.

Analyses. — Subst., 0gr,5394; AgBr, 0gr,4509; Br 0/0, 35,6. Subst., 0gr,4971; AgBr, 0gr,4168; Br 0/0, 35,7. — Calculé pour $C^{21}H^{14}OBr^2$: Br 0/0, 36,17.

2° *Action du pentabromure de phosphore sur la cétone et son dérivé monobromé.*

En chauffant à une douce chaleur un mélange de cétone, ou de son dérivé monobromé, avec un excès de pentabromure de phosphore, on obtient un mélange de dérivé monobromé et de dérivé dibromé, que l'on sépare, après les traitements usuels, au moyen de l'éther, qui ne dissout que très peu le dérivé dibromé.

3° *Action du tribromure de phosphore sur la cétone dibromée.*

5 gr. de dérivé dibromé sont traités au bain-marie bouillant, pendant quelques minutes, par 3gr,35 de tribromure de phosphore. Après décomposition par la glace de l'excès de réactif, on sépare la majeure partie de la cétone bromée n'ayant pas réagi grâce à sa faible solubilité dans l'éther; la purification est complétée par cristallisations successives dans le chloroforme, le benzène et la ligroïne.

Cristaux blancs, fus. inst. (bloc Maquenne) 143°-144°, dont l'étude a été interrompue.

4° *Procédés d'obtention de l'α.β-diphénylindone.*

A. — *Procédé d'Orékhoff.* — Nous sommes partis de la désoxybenzoïne C^6H^5-CO-CH^2-C^6H^5 qui a été condensée avec l'aldéhyde benzoïque en présence de gaz HCl (12). La benzyldésoxybenzoïne monochlorée résultante C^6H^5-CO-CH-C^6H^5 a été transformée

$$
\begin{array}{l}
C^6H^5\text{-CO-CH-}C^6H^5 \\
\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\quad \text{CHCl-}C^6H^5
\end{array}
$$

en benzaldésoxybenzoïne C^6H^5-CO-C-C^6H^5 par l'action d'une

$$
\begin{array}{l}
C^6H^5\text{-CO-C-}C^6H^5 \\
\qquad\qquad\quad \| \\
\qquad\qquad\quad \text{CH-}C^6H^5
\end{array}
$$

lessive de potasse très concentrée (12). Enfin le dibromure de ce dernier corps C^6H^5-CO-CBr—C^6H^5 (13) a été chauffé comme l'in-

$$
\begin{array}{l}
C^6H^5\text{-CO-CBr—}C^6H^5 \\
\qquad\qquad\quad | \\
\qquad\qquad\quad \text{CHBr-}C^6H^5
\end{array}
$$

dique Orékhoff (9), en vue de l'élimination de 2HBr avec cyclisation.

Pour des raisons qui nous échappent, cette dernière réaction, qui paraissait, à la lecture des mémoires, la plus simple et la plus facile à réaliser (chauffage sans précautions à 140°-145°, rendements 89 0/0), nous a arrêtés longtemps. Non seulement nous n'obtenions pas les rendements indiqués, mais nous avons eu les plus grandes difficultés à isoler une petite quantité du produit attendu : le dégagement d'acide bromhydrique avait bien lieu régulièrement, mais il ne se formait que des résines. Selon toute vraisemblance, dans la matière première utilisée par Orékhoff devait se trouver une trace d'un catalyseur qui orientait la réaction.

(12) A. KLAGES et KNOEVENAGEL, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 447.
(13) H. STOBBE et NIEDENZU, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 3906.

N'ayant pas le désir de préparer de grandes quantités de diphénylindone par ce procédé (quelques décigrammes suffisaient), nous n'avons pas entrepris une recherche systématique des catalyseurs; toutefois, nous en avons essayé un certain nombre : Zn, Sn, Pb, Mg, etc.

Nous nous sommes surtout attachés à préciser les conditions de chauffage, lesquels paraissent avoir une action prépondérante.

Pensant que l'acide bromhydrique qui se dégage pouvait avoir une influence favorable sur la cyclisation, nous avons eu l'idée d'augmenter la concentration de ce réactif en l'empêchant de se dégager, et, pour cela, on a opéré en tubes scellés.

Grâce à cette modification, on a pu obtenir suffisamment de produit pour pouvoir faire une bonne purification, sans avoir à consommer une quantité excessive de matière première; mais les rendements sont encore très mauvais.

Technique. La préparation de la benzaldésoxybenzoïne a été faite d'après les indications de Klages et Knœvenagel (12) : aucune particularité n'est à signaler. Le dibromure est donné par Stobbe et Niedenzu (13) comme un corps fondant à 134°-135° avec décomposition; en suivant la technique de ces auteurs, on a obtenu, avec de bons rendements (75 0/0) en produit pur, des cristaux incolores fondant vers 131° avec décomposition au bain d'acide; le point de fusion instantanée (bloc Maquenne) est beaucoup plus net mais il se trouve sensiblement plus haut, 154°-155°.

2gr,4 de ce dibromure sont enfermés dans un tube scellé de petite capacité que l'on plonge dans un bain d'huile préalablement porté à la température de 170°. Au bout de 30 minutes, on laisse refroidir, puis on ouvre le tube avec les précautions habituelles (forte pression intérieure). La résine rouge brun est pulvérisée, lavée à l'éther de pétrole, puis dissoute dans la quantité voulue de ligroïne (Eb. 80°-100°). La solution, abandonnée à l'évaporation lente, laisse déposer peu à peu des cristaux volumineux faciles à séparer des huiles où ils baignent. Malheureusement, il se dépose simultanément un corps en cristaux blancs, dont la séparation contribue encore à abaisser les rendements. Pour purifier le produit, on le fait cristalliser plusieurs fois dans la ligroïne, ce qui élimine les résines, puis on extrait par de l'alcool tiède, qui dissout peu les cristaux blancs : la solution alcooolique fournit, après concentration, la diphénylindone. Le rendement est de l'ordre de 8 0/0.

B. — *A partir de la β.β-diphénylhydrindone.* — La déshydrogénation peut être réalisée, quoique avec de médiocres rendements, par simple chauffage à 200° pendant 4 heures : il se produit suffisamment de cristaux rouges de diphénylindone pour que l'on puisse la caractériser. Mais il est préférable d'opérer en présence du soufre : on observe alors un dégagement d'hydrogène sulfuré, et la masse, reprise par les solvants appropriés, fournit une quantité notable de α.β-diphénylindone.

C. — *A partir de la β.β-diphénylhydrindone monobromée.* — 20 gr. de ce corps, placés dans un tube à essai ouvert, sont plongés dans un bain d'huile préalablement porté à la température de 150° et que l'on chauffe progressivement jusqu'à 200°. L'acide bromhydrique se

dégage peu à peu, tandis que la masse devient rouge brun. Au bout de 5 heures, on reprend par de la ligroïne bouillante (Eb. 80°-100°), et l'on fait cristalliser par refroidissement. Le rendement dépasse généralement 75 0/0 en produit pur.

Ce procédé de préparation est particulièrement avantageux.

D. — *A partir de la β.β-diphénylhydrindone dibromée.* — Par simple chauffage à 200° du corps dibromé, on observe un fort dégagement d'acide bromhydrique et l'on obtient abondamment la diphénylindone, mais alors le produit est plus difficile à purifier que celui de la préparation précédente : on conçoit, en effet, que l'hydrogène éliminé avec le brome, sous forme d'acide bromhydrique, a dû être pris à des molécules voisines, lesquelles ne peuvent donc plus se transformer en indone et se retrouvent sous forme de déchet dans les résines. Aussi a-t-on essayé de perfectionner le procédé, de manière à ce que cette élimination d'hydrogène ne nuise pas au rendement : on a chauffé ensemble la cétone et son dérivé dibromé, dans l'espoir que l'hydrogène éliminé serait celui que la cétone a déjà tendance à perdre par simple chauffage (voir ci-dessus). Les premiers essais n'ont pas été encourageants et ont été abandonnés.

Mais avant de mettre au point le procédé de préparation à partir de la cétone monobromée, décrit plus haut, nous avions étudié une méthode de débromuration par les métaux qui, tout en donnant des résultats satisfaisants, reste inférieure à la précédente.

Des divers métaux essayés, ce sont le mercure, et surtout le fer réduit par l'hydrogène, qui ont donné les meilleurs résultats. L'emploi de solvants n'est pas avantageux.

Voici la technique avec le fer : un mélange de 1 partie de cétone dibromée et de 2 parties de fer réduit par l'hydrogène est introduit dans un tube à essai et chauffé avec précaution à la flamme blanche d'un bec Bunsen. On brasse vivement avec un thermomètre, en évitant de dépasser la température de 150°, sinon on aurait partiellement la réaction ci-dessus de la cétone sur elle-même et les rendements seraient abaissés. La réaction de débromuration se déclanche d'ailleurs au bout de peu de temps avec élévation de température, on cesse immédiatement le chauffage, mais on continue à brasser la masse. Quand la réaction se calme, on remet encore sur la flamme pendant quelques instants. Après refroidissement, on pulvérise au mortier la masse dure, on l'épuise à l'éther et on purifie par cristallisation dans l'alcool ou la ligroïne.

Propriétés. — L'α.β-diphénylindone se présente en beaux cristaux rouge rubis, pouvant atteindre d'assez grandes dimensions ; elle est assez soluble à chaud dans la plupart des solvants organiques, beaucoup moins soluble à froid. Point de fusion = 151°-152° au bain d'acide : l'épreuve du mélange montre l'identité des produits obtenus soit par le procédé d'Orékhoff, soit par la nouvelle méthode à partir de la β.β-diphénylhydrindone. Ce corps est très résistant à l'action de la chaleur : on peut le distiller à la pression normale, sans altération notable. Ses solutions sont stables à l'air et à la lumière.

Bien que son identité ne puisse faire de doute, nous l'avons soumis à l'analyse.

Analyses. — Subst., 0gr,3728; CO^2, 1gr,2131; H^2O, 0gr,1725; C 0/0, 88,74; H 0/0, 5,17. Subst., 0gr,2365; CO^2, 0gr,7702; H^2O, 0gr,1144; C 0/0, 88,81; H 0/0, 5,41. — Calculé pour $C^{19}H^{14}O$: C 0/0, 89,33; H 0/0, 5,00.

Cryoscopie. — Subst., 0gr,4252, benzène (K = 51,200) 40 gr., Δt = 0°,21; M = 259. Subst., 0gr,4072, benzène 40 gr. Δt = 0°,20, M = 260. — Calculé pour $C^{19}H^{14}O$: M = 262.

5° *Réactions diverses.*

A. — *Essais de préparation de la dicétone α.* — On traite 1 gr. de β.β-diphénylhydrindone par 0gr,8 de nitrite d'amyle récemment distillé et 20 cc. de solution d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu (0gr,2 de sodium). Après 4 jours de séjour à la glacière, on verse dans l'eau, épuise la liqueur aqueuse à l'éther et précipite par les acides : ce précipité, qui est vraisemblablement le dérivé isonitrosé (monoxime de l'α-dicétone), est purifié dans l'alcool et fond à 220° (bloc Maquenne).

A 2 gr. de ce composé dissous dans l'acide acétique à 80 0/0 on ajoute peu à peu 3 gr. de sulfate acide de nitrosyle, en refroidissant, suivant la technique de Bouveault et Locquin (1). Après purification par l'alcool du produit de la réaction, on obtient un corps jaune fondant à 164°-165° (bloc Maquenne), avec décomposition : le chauffage dans un tube de quelques centigrammes donne lieu à une décomposition explosive, avec dégagement de vapeurs nitreuses.

Analyses. — Subst., 0gr,2599; N, 18 cc. (18°,746mm), N 0/0, 8,08. Subst. 0gr,3453; N, 24cc,6 (19°,747mm), N 0/0, 7,98.

Cette teneur en azote est peu éloignée de celle (7,86 0/0) d'un dérivé dinitrosé de la dicétone α ($C^{21}H^{14}N^2O^4$).

B. — *Préparation de la β.β-diphénylhydrindone par le chlorure d'acide.* — Le chlorure d'acide s'obtient très aisément en chauffant 2 heures à reflux l'acide triphénylpropionique additionné d'un large excès (double de la quantité théorique) de chlorure de thionyle. l'excès de ce réactif est ensuite chassé par distillation et le résidu cristallisé est lavé à la ligroïne.

Corps blanc, fondant à 120° au bloc Maquenne, relativement stable.

La cyclisation est obtenue en traitant le chlorure d'acide par la moitié de son poids de chlorure d'aluminium en présence de sulfure de carbone. On porte à une température voisine de 50° pendant 1 heure et l'on verse sur de la glace. Le sulfure de carbone est chassé et remplacé par de l'éther pour un lavage énergique avec de la soude en solution aqueuse concentrée, en vue de la destruction du chlorure d'acide inaltéré.

Après purification, le produit obtenu présente tous les caractères de la β.β-diphénylhydrindone.

Paris, Collège de France, Laboratoire de chimie organique

N° 143. — Recherches dans la série des phénylindènes (III). Sur quelques dérivés de l'α.β-diphénylindone ; par MM. Charles MOUREU, Charles DUFRAISSE et Marius BADOCHE.

(11.9.1928.)

Partie théorique.

Nos recherches précédentes (1) nous ayant mis entre les mains un procédé commode de préparation de l'α.β-diphénylindone I, nous avons tenté d'utiliser cette matière première pour obtenir l'hydrocarbure II (ou son stéréoisomère), qui est un tétraphényldibenzodifulvène de formule $C^{42}H^{28}$, donc un isomère du rubrène (2).

```
        CH                                  CH
CH//   \C—    CC6H5                 CH/   \C—    CC6H5
 |      |     ||                     |      |     ||
CH\\   /C\   /CC6H5                 CH\\   /C\   /CC6H5
        CH    CO                            CH    C
                                                  ||
        (I)                                 CH    C
                                    CH//   \C  /\ CC6H5
        CH                           |      |     ||
CH//   \C— — CClC6H5                CH\\   /C—— CC6H5
 |      |     |                             CH
CH\\   /C\   /CClC6H5
        CH    CO                            (II)
        (III)
```

A. — La première voie suivie a consisté à essayer de transformer le groupe CO en CCl^2, qu'il suffirait ensuite de déshalogéner au moyen des métaux :

Le traitement par le perchlorure de phosphore a donné un résultat très net : la cétone, fortement colorée (rouge brique), a été convertie en un corps incolore halogéné. Mais la composition du nouveau produit ne correspond pas à la formule attendue (où CO serait remplacé par CCl^2) : il y a eu addition de 2 atomes de chlore à la cétone initiale, avec formation du composé $C^{21}H^{14}OCl^2$ [voir plus loin l'obtention du même composé (6)]. Le perchlorure de phosphore a donc fonctionné simplement comme source de chlore, ce qu'on a d'ailleurs confirmé en établissant la présence du trichlorure PCl^3 parmi les produits de la réaction en proportions voisines des proportions théoriques (3).

(1) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse, F. Baylocq, *Bull. Soc. Chim.*, (4) 1928, t. **43**, p. 1371.

(2) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse, P. M. Dean, *Bull. Soc. Chim.*, (4) 1928, t. **43**, p. 1368.

(3) Quelques cas analogues ont déjà été signalés (voir, notamment, Charles Moureu, *Ann. chim. phys.* (7), 1899, t. **18**, p. 92.

Cette voie nous laissait peu d'espoir d'aboutir à l'hydrocarbure II. Nous avons cependant, en vue de nous faire une idée de la constitution du dérivé dichloré, dont la formation était assurément inattendue, étudié quelques-unes de ses propriétés.

Il était naturel de penser que ce corps a la formule III. Elle concorde bien avec l'action des métaux (sodium, magnésium, fer, cuivre), qui enlèvent facilement les 2 atomes de chlore avec régénération de la diphénylindone, avec cette particularité, dans les cas du sodium et du fer, que le phénomène s'est compliqué de l'action du métal sur la diphénylindone elle-même (voir ci-dessous). Par contre, l'action de la potasse alcoolique donne des résultats s'accordant moins bien avec la formule III : elle enlève facilement un atome de chlore, tandis que le second n'est que peu attaqué (les proportions d'halogène soustraites ont varié entre 11,29 et 10,66 0/0, alors que le calcul pour 2 atomes donne 20,09 0/0).

B. — Nous avons alors essayé de réduire le groupement CO en vue d'obtenir l'alcool secondaire correspondant, dont les éthers halohydriques nous permettraient de doubler la molécule par l'action des métaux et d'atteindre peut-être l'hydrocarbure cherché (4). A cet effet, nous avons utilisé l'élégant procédé aux dérivés métalliques de Schlenk (5) $\left(>C<{}^{Na}_{ONa}\right)$, lesquels, traités par l'eau, donnent le carbinol correspondant $\left(>C<{}^{H}_{OH}\right)$. Nos expériences étaient terminées et nous avions commencé la rédaction de notre travail lorsque a paru l'important mémoire de W. Schlenk et E. Bergmann (avec divers collaborateurs) (6) sur leurs recherches dans le domaine des dérivés organométalliques alcalins, où ils décrivent, notamment, l'étude qu'ils ont faite de la même réaction ainsi que de l'action du perchlorure de phosphore sur la même cétone.

Si les résultats trouvés pour cette dernière réaction sont les mêmes de part et d'autre, ils diffèrent sensiblement, tout en se complétant mutuellement, en ce qui concerne l'action du sodium.

Alors que Schlenk et Bergmann n'ont obtenu, dans l'action du sodium sur la diphénylindone, qu'un seul produit d'hydrogénation, correspondant à la fixation de H^2 et fondant à 100°, nous avons isolé dans cette même réaction deux produits. L'un correspond à la fixation de H^2, mais est différent de celui de Schlenk et Bergmann, puisqu'il fond à 87° (au lieu de 100°); peut-être s'agit-il d'un isomère stéréochimique; il perd sa molécule d'hydrogène par chauffage avec l'oxyde de plomb PbO, en redonnant l'indone primitive. Quant au second, qui fond à 130°, nous avons eu la surprise de constater qu'il correspondait non pas à une hydrogénation, mais à une hydratation (fixation de H^2O) de la diphénylindone, ainsi qu'il résulte de la détermination de sa composition élémentaire et de son poids moléculaire.

(4) Weinschbidt, *J. Soc. chim. Russe*, 1926, t. 58, p. 39.
(5) W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael et A. Thal, *D. ch. G.*, 1914, t. 47, p. 473.
(6) W. Schlenk et E. Bergmann, *Ann. d. Chem.*, 1928, t. 463, p. 218.

Il y avait, dans cette réaction d'hydratation sous l'influence du sodium métallique, quelque chose de vraiment déconcertant, et il nous a été pendant quelque temps impossible de trouver une interprétation de sa formation offrant quelque vraisemblance; c'est ainsi, notamment, que la soude, dont la présence ne peut pas être évitée, ne produit pas l'hydratation constatée. Nous croyons avoir aujourd'hui l'explication de cette fixation d'eau, grâce à une observation de Schlenk et Bergmann, qui signalent que, dans l'action du sodium sur la diphénylindone, il se forme une substance fortement autoxydable qu'ils n'ont pas isolée. On peut admettre que la diphénylindone est susceptible de s'unir à H^2 en donnant un composé différent de ceux dont il est question ci-dessus et que ce composé, étant autoxydable, fixe un atome d'oxygène atmosphérique, ce qui, avec les 2 atomes d'hydrogène déjà fixés, donne bien les éléments de l'eau.

Il est à remarquer que la molécule d'eau, ainsi fixée sur la diphénylindone par addition, successivement, de H^2 et de O, n'y est pas solidement combinée, puisqu'on peut l'enlever très facilement au moyen des agents usuels de déshydratation (anhydride phosphorique, chlorure de zinc), avec régénération quantitative de la diphénylindone. Si Schlenk et Bergmann n'ont pas obtenu ce produit, c'est sans doute en raison des précautions qu'ils prenaient contre l'action de l'oxygène, puisqu'ils opéraient en atmosphère d'azote.

Quelle formule faut-il lui attribuer? On peut hésiter entre les formules IV, V, VI et VII (celle-ci est un hydrate de cétone), qui toutes quatre permettent de comprendre aisément l'élimination si facile de H^2O avec retour à la diphénylindone. Mais nous manquons de faits expérimentaux pour pouvoir faire un choix.

CH
CH C — CHC^6H^5
CH C $C(OH)-C^6H^5$
CH CO

(IV)

CH
CH C — $C(OH)-C^6H^5$
CH C CHC^6H^5
CH CO

(V)

$C(OH)-C^6H^5$
$C-C^6H^5$
C(OH)

(VI)

CH
CH C — CC^6H^5
CH C CC^6H^5
CH $C<^{OH}_{OH}$

(VII)

D'autres produits ont été obtenus au moyen d'agents d'hydrogénation divers; leur étude est en cours.

Nous avions exprimé, dans notre précédent mémoire, que la formule admise pour la diphénylindone n'était pas entièrement satisfaisante : les réactions décrites ci-dessus ne peuvent que confirmer cette impression.

Partie expérimentale.

Action du perchlorure de phosphore sur la diphénylindone. — Préparation d'une dichlorodiphénylhydrindone.

5 gr. de diphénylindone, intimement mélangés à 7 gr. de perchlorure de phosphore dans un ballon à distiller, sont plongés dans un bain d'huile préalablement chauffé à 165°-170°. La masse fond aussitôt en un liquide brun, et, quelques instants après, il distille un liquide incolore, lequel sera examiné par la suite.

La température du bain est maintenue à la température de 165°-170°, jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien, ce qui demande environ 20 minutes.

Après refroidissement, le contenu du ballon, constitué par une résine noire, est additionné de glace, il se forme alors une masse solide peu colorée, qu'on épuise à l'éther. La solution éthérée est lavée avec uue solution aqueuse de bicarbonate de sodium. L'éther est ensuite chassé par distillation et le résidu est mis à sécher dans le vide sulfurique.

Il reste une masse solide jaunâtre qui, après lavage à la ligroïne 80°-100° et recristallisation dans ce même solvant, fond à 132°-133° (bain d'acide sulfurique). — Poids de produit pur 3gr,8. Rendement 61 0/0.

Le liquide ayant distillé pendant le chauffage a été identifié par distillation. Les trois quarts environ passent de 77° à 79°, le reste de 79° à 85°, sous la pression de 768 nun. Si on compare ces points d'ébullition à ceux de PCl^3 et de $POCl^3$, qui sont respectivement de 76-78° et de 107° sous la pression atmosphérique, on voit que le point d'ébullition du produit distillé au cours de la réaction est celui de PCl^3. Ainsi la fonction cétone n'a pas été sensiblement attaquée par le perchlorure de phosphore. De plus, la quantité de liquide recueilli, 1gr,4 (théorie 2gr,4, soit un rendement de 58 0/0), correspond à la quantité de dérivé dichloré obtenu.

Analyse. — I. Subst., 0gr,3844 ; CO^2, 1gr,0682; H^2O, 0gr,1419. — Trouvé C 0/0, 71,53; H 0/0, 4,13. — II. Subst., 0gr,4017; CO^2, 1gr,0569; H^2O, 0gr,1472. — Trouvé : C 0/0, 71,75; H 0/0, 4,10— Calculé pour $C^{21}H^{14}OCl^2$: C 0/0, 71,38; H 0/0, 3,99.

Dosage du chlore. — I. Subst., 0gr,254; AgCl, 0gr,2065. — Trouvé. Cl 0/0, 20,11. — II. Subst., 0gr,1965; AgCl, 0gr,1597. — Trouvé : Cl 0/0 20,1. — Calculé pour $C^{21}H^{14}OCl^2$: Cl 0/0, 20,088.

I. — *Action des métaux sur le dérivé $C^{21}H^{14}OCl^2$*

1° *Cuivre.* — Une solution benzénique de $C^{21}H^{14}OCl^2$ est chauffée. en présence de cuivre réduit par l'hydrogène, dans un cas, en tube scellé pendant 10 heures, à la température de 100°, et, dans un autre cas, pendant 15 heures environ au réfrigérant ascendant, à douce ébullition; dans les deux cas, la solution se colore presque immédiatement en rouge orangé.

Après évaporation du solvant, il reste des cristaux rouges qui, purifiés, fondent à 151°-152°. Le point de fusion du mélange de ces cristaux avec la diphénylindone est de 151°-152°. C'est donc bien la diphénylindone qui a été régénérée.

2° *Magnésium.* — La solution éthérée, dans l'éther anhydre, de $C^{21}H^{14}OCl^2$, additionnée de quelques copeaux de tournure de magnésium est enfermée dans un tube scellé, à la pression atmosphérique ou dans le vide. Au bout de quelques jours, la solution se colore en jaune, puis en jaune orangé; le tube est abandonné à la température ordinaire pendant 6 mois. La liqueur possède alors une coloration rouge brun et s'est troublée. Après ouverture du tube, la liqueur est filtrée et le filtre lavé à l'eau : les eaux de lavage, acidulées par NO^3H, puis additionnées de nitrate d'argent, donnent un précipité blanc d'AgCl, ce qui montre que du chlorure de magnésium s'est formé au cours de la réaction.

La solution éthérée, mise à évaporer, laisse un résidu cristallin rouge; ces cristaux, après recristallisation, fondent à 151°-152°; ils ont été identifiés avec la diphénylindone par le point de fusion du mélange, qui est de 151°-152°.

3° *Sodium.* — Une solution de 0gr,1 de $C^{21}H^{14}OCl^2$ dans 15 cc. d'éther anhydre est enfermée avec 1 gr. environ de sodium pulvérisé dans un tube scellé à la pression atmosphérique. Le tube a été abandonné à la température du laboratoire pendant 9 jours et soumis à l'agitation pendant 10 heures.

La solution s'est alors colorée en rouge brique avec formation simultanée d'un précipité de même couleur. On ouvre le tube et on y introduit aussitôt de l'éther aqueux (additionné d'un peu d'alcool, en vue d'augmenter la solubilité de l'eau dans l'éther). La solution se décolore, devient légèrement jaune, et il y a formation simultanée d'un précipité blanc de soude. On décante la solution éthérée, pour la séparer du sodium non attaqué, on lave à l'eau, à l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique, et, par évaporation de l'éther, on obtient un résidu cristallin incolore. Les cristaux sont purifiés par recristallisation dans la ligroïne 80°-100° et fondent à 127°-128°. Ils ont été identifiés par le point de fusion du mélange, qui n'est pas modifié, avec le dérivé $C^{21}H^{16}O^2$ (diphénylindone + H^2O) décrit plus loin.

On n'a pas cru devoir rechercher le dérivé $C^{21}H^{16}O$ correspondant à la fixation de H^2 sur la diphénylindone, qui a dû, lui aussi se former dans les mêmes conditions, comme on le verra plus loin

Un autre tube scellé, traité dans les mêmes conditions, mais où l'éther anhydre avait été remplacé par du toluène anhydre, a donné finalement un mélange de cristaux colorés en rouge et de cristaux incolores, qui n'ont pas été séparés et qui étaient sans doute la diphénylindone et le produit ci-dessus.

4° *Fer.* — Le dérivé $C^{21}H^{14}OCl^2$ en solution dans l'acide acétique est chauffé à l'ébullition avec du fer réduit par l'hydrogène, pendant 15 minutes environ. Après traitement par l'eau, extraction à l'éther et évaporation du solvant, on obtient des cristaux incolores du dérivé $C^{21}H^{16}O$ (dihydrure d'indone) décrit plus loin.

Ainsi donc, alors que l'action du sodium fournit du dérivé d'hydratation, l'action du fer fournit seulement du dérivé d'hydrogénation.

II. — *Action de la potasse alcoolique.*

0gr,1701 de $C^{21}H^{14}OCl^2$, additionné de 7 cc. de potasse alcoolique contenant 1gr,8 de KOH, sont chauffés à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, pendant 1 heure. Après refroidissement, la solution est diluée, acidulée par NO^3H, et le chlore dosé volumétriquement par des liqueurs titrées de NO^3Ag et de KSCN N/10. — Cl 0/0 trouvé 11.29.

Un 2e essai, effectué dans les mêmes conditions, a fourni : Cl 0/0 trouvé 10,66.

Ainsi la potasse alcoolique n'enlèverait que la moitié environ du chlore contenu dans ce dérivé.

De plus, le produit résultant de cette réaction fond dans l'intervalle 148°-160°, il est soluble dans les alcalis, d'où on le précipite par addition d'acide; son étude n'a pas été poursuivie.

Action du sodium sur la diphénylindone.

1° *Fixation de H^2O sur la diphénylindone et préparation du dérivé $C^{21}H^{16}O^2$.*

Dans un tube à essai, d'une contenance de 150 cc. environ, on introduit 4 à 5 gr. de sodium pulvérisé, 100 cc. environ d'éther anhydre et 1 gr. de diphénylindone; le tube est ensuite fermé au chalumeau, puis porté à la machine à agiter. Rapidement (environ 15 à 30 minutes) la solution, qui était jaune orangée, passe à la coloration noire, puis devient rouge brique avec formation simultanée d'un précipité de même couleur.

Le temps au bout duquel apparaissent cette coloration et ce précipité varie d'un essai à l'autre; il a oscillé entre 30 heures de contact, dont 17 heures d'agitation, et 10 jours de contact, dont 72 heures d'agitation. Quand la coloration rouge brique est atteinte on ouvre le tube, et immédiatement après on ajoute de l'éther saturé d'eau. La solution se décolore graduellement et il se forme un précipité blanc; dès que le sodium commence à être attaqué par l'eau, on décante rapidement la solution éthérée, on rince le tube et le sodium avec de l'éther anhydre. La solution éthérée légèrement jaunâtre est lavée à l'eau; on chasse l'éther par distillation, et le résidu, constitué par une huile jaune brun, donne, après séchage dans le vide sulfurique, une masse jaunâtre qui cristallise par lavages répétés à la ligroïne 80°-100°.

Dans une série d'essais analogues, 13 gr. de diphénylindone ont été traités et ont fourni 12gr,5 de produit brut. Celui-ci, après plusieurs recristallisations dans la ligroïne 80°-100°, nous a permis de

retirer 3gr,5 de cristaux blancs fondant à 129°-130°, au bain d'acide sulfurique. Rendement 25 0/0.

Analyse. — I. Subst., 0gr,3229; CO^2, 0gr,9922; H^2O, 0gr,1571. — Trouvé : C 0/0, 83,80; H 0/0, 5,44. — II. Subst., 0gr,3512; CO^2, 1gr,0773; H^2O, 0gr,1711. Trouvé : C 0/0, 83,65; H 0/0, 5,45. — Calculé pour $C^{21}H^{16}O^2$ (diphénylindone + H^2O), C 0/0, 83,96; H 0/0, 5,37.

Cryoscopie. — Solvant, 66gr,7 (acide acétique); subst., 1gr,0399; abaissement, 0°,222; trouvé : P.M., 274. — Subst., 1gr,0233; abaissement, 0°,210; trouvé : P. M., 285; calculé pour $C^{21}H^{16}O^2$, P. M. 300.

Action de P^2O^5. — Ce composé, mélangé à l'anhydride phosphorique et quelques gouttes de benzène, de manière à faire une pâte, donne presque instantanément une coloration brune, coloration qui s'accentue par un chauffage modéré. Après extraction au benzène du produit de la réaction et évaporation du solvant, on obtient des cristaux rouges fondant à 151°-152°, qui ont été identifiés à la diphénylindone par l'épreuve du mélange.

Action de $ZnCl^2$. — De même $C^{21}H^{16}O^2$, chauffé avec du chlorure de zinc, donne après traitement par l'eau du produit de la réaction, extraction à l'éther et évaporation du solvant, des cristaux rouges, qui se révèlent au microscope comme ayant la même forme que ceux de la diphénylindone.

2° *Fixation de H^2 sur la diphénylindone et préparation du dérivé $C^{21}H^{16}O$.*

A). — Les eaux-mères de cristallisation du corps précédent, concentrées, abandonnent par refroidissement une huile jaune brune, qui est redissoute dans l'alcool éthylique. Par refroidissement lent et par évaporation lente, il se dépose des cristaux incolores. Poids du produit obtenu : 3 gr. Rendement : 23 0/0. Après purification par recristallisation dans l'éther de pétrole 60°-80°, on obtient des cristaux massifs incolores, fondant à 87°-88° au bain d'acide sulfurique (le composé hydrogéné de Schlenk et Bergmann (6) fond à 100°).

Analyse. — I. Subst., 0gr,3475; CO^2, 1gr,1270; H^2O, 0gr,1770. — Trouvé : C 0/0, 88,45; H 0/0, 5,69. — II. Subst., 0gr,3351; CO^2, 1gr,0874; H^2O, 0gr,1725. Trouvé : C 0/0, 88,50; H 0/0, 5,76. — Calculé pour $C^{21}H^{16}O$ (indone + H^2) : C 0/0, 88,69; H 0/0, 5,67.

Action de PbO. — Le dérivé $C^{21}H^{16}O$, mélangé avec de l'oxyde jaune de plomb, sans solvant, est chauffé directement au-dessus d'une flamme de bec Bunsen; la matière fond, puis il distille une huile rouge-brune qui cristallise par refroidissement en magnifiques cristaux rouges qui, après purification, fondent à 151°. Ces cristaux ont été identifiés à la diphénylindone par l'épreuve du mélange.

Enfin des eaux-mères de cristallisation du dérivé $C^{21}H^{16}O$ nous avons retiré, par évaporation du solvant, une huile jaune-brune, très visqueuse, qui a refusé de cristalliser, même après lavage avec différents solvants.

B). — Ce même dérivé $C^{21}H^{16}O$, correspondant, d'après l'analyse

élémentaire, à la fixation de H^2 sur la diphénylindone, a pu être obtenu par *hydrogénation de la diphénylindone par le fer et l'acide acétique.*

0gr,5 de diphénylindone, en solution dans 10 cc. d'acide acétique, sont additionnés de 1 gr. de fer réduit par l'hydrogène, puis chauffés jusqu'à décoloration de la liqueur, ce qui demande 10 à 15 minutes environ. Après traitement habituel, on obtient 0gr,25 de produit brut (rendement 50 0/0) bien cristallisé. Après purification, ces cristaux incolores fondent à 86°-87°, et l'épreuve du mélange montre qu'il s'agit du dérivé $C^{21}H^{16}O$.

(Paris, Collège de France,
Laboratoire de Chimie Organique.)

N° 144. — Sur la préparation du pérylène; par Charles MARSCHALK.

(22.10.1928.)

Dans un travail récent, Corbellini et Aymar (1) passent en revue les différents procédés pour la préparation industrielle du pérylène. Ils arrivent à la conclusion que parmi les brevets D. R. P. 386.040 (Hansgirg), D. R. P. 390.619, 391.825 et 394.437 (Pereira), U. S. P. 1.593.938 (Marschalk), Brevet français 571.738 et 571.739 (Cie Matières colorantes); les meilleurs rendements de 19,5 0/0 étaient obtenus par le procédé Hansgirg (D. R. P. 386.010) et le plus mauvais de 13 0/0, selon le procédé Marschalk (U. S. P.) 1.593.938).

Cette étude nous incite à publier certains résultats de nos propres recherches qui ont donné lieu à la prise des brevets français N° 571.738, addition au N° 571.738, N° 28.528, N° 571.739.

Nous ne poursuivons avec cette publication qu'un but purement scientifique, et nous nous bornerons à nos travaux originaux sur cette question, en faisant autant que possible abstraction des autres procédés examinés par les auteurs précités.

Le point de départ de notre étude fut l'observation inattendue de la formation de faibles quantités de pérylène, à côté du dinaphtylène-oxyde, par distillation d'un mélange de β-dinaphtol avec de la poudre de zinc, du chlorure de zinc et un peu d'eau; essai que nous avions fait dans le but de réduire le β-dinaphtol en α.α-dinaphtyle (procédé employé par A. Zinke pour la réduction du dioxypérylène-1 : 12 en pérylène).

Après avoir constaté que le réducteur et le sel métallique étaient l'un et l'autre indispensables à la formation du pérylène (2), nous avons été amené à remplacer le chlorure de zinc par d'autres combinaisons halogénées, entre autres les halogénures de phosphore,

(1) *Giornale di Chimica Ind. ed. Appl.* X, n° 4, p. 196.
(2) Le chlorure de zinc seul donne du dinaphtylèneoxyde. — WALDER, *D. ch. G.*, t. 15, p. 2171, la poudre de zinc seule également. — SCHAEFFLE, *J. of chem. Soc.*, 1923, p. 1569.

notamment PCl^3 et $POCl^3$. Nous avons alors trouvé que l'action de la poudre de zinc snr un mélange d'oxychlorure de phosphore et de β-dinaphtol était très énergique vers 100° déjà, et qu'il se formait dans cette réaction un produit solide et friable, exempt d'oxychlorure.

A la distillation, il donne du pérylène avec des rendements variant de 25 à 40 0/0 de la théorie, selon les conditions de la distillation (3).

Dans la première phase de ce procédé, il se dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, vraisemblablement dû à l'action de Zn + $POCl^3$ + HCl. On a donc intérêt à opérer dans un courant d'azote ou de gaz carbonique et à introduire le $POCl^3$ dans le mélange de β-dinaphtol fondu + poudre de zinc. Quant à la deuxième phase, elle ne présente pas cet inconvénient; la distillation est praticable industriellement, la formation de petites quantités de phosphore élémentaire peut être évitée par addition de chaux vive en faibles proportions. Des quantités plus grandes de chaux abaissent progressivement les rendements en pérylène.

L'examen du produit intermédiaire de ce procédé nous a montré qu'il ne contenait pas de dérivés halogénés de l'α·α-dinaphtyle, tels que les admet Hansgirg dans son brevet.

Il est insoluble dans le toluène bouillant et se décompose déjà sous l'action de l'eau bouillante, en donnant une solution aqueuse contenant du chlorure de zinc et de l'acide phosphorique. Le résidu insoluble est exempt de chlore, mais contient du phosphore et est soluble en majeure partie dans les carbonates alcalins, d'où il reprécipite par les acides minéraux. Par un traitement énergique à la potasse, on arrive à scinder ce produit en β-dinaphtol et en phosphate. Il résulte de cet examen que le produit intermédiaire préparé par l'action du zinc sur un mélange de β-dinaphtol et d'oxychlorure de phosphore, contient du zinc et du chlore fixé chimiquement, puis de l'acide phosphorique dont une partie est combinée d'une façon saponifiable avec le β-dinaphtol.

Sans vouloir préciser s'il s'agit là d'une combinaison chimique complexe et labile, ou d'un mélange de différents individus chimiques, nous constatons qu'un traitement à l'eau bouillante déjà y porte une modification profonde.

Le résidu insoluble dans l'eau, soluble dans les carbonates alcalins, est une combinaison du β-dinaphtol avec l'acide phosphorique vraisemblablement un éther phosphorique acide. Il est différent de l'éther phosphorique acide que nous décrirons plus bas, car son sel sodique ne précipite pas par refroidissement.

Soumis à la distillation dans les mêmes conditions que le produit primitif, il ne donne pratiquement pas de pérylène.

On obtient toutefois une faible quantité de pérylène lorsqu'on distille un mélange de ce produit avec du chlorure de zinc.

(3) Le β-dinaphtol distillé avec $POCl^3$ seul ne donne pas de pérylène, mais du dinaphtylèneoxyde (Eckstein, *D. ch. G.*, t. 38, p. 3662).

Basés snr ces observations, nous nous sommes demandé si l'on pouvait préparer par l'action de l'oxychlorure de phosphore seul sur le β-dinaphtol des éthers phosphoriques et si ces éthers distillés en présence de zinc on de chlorure de zinc donneraient du pérylène.

En effet, nous avons obtenu, selon les proportions dans lesquelles ces substances réagissent, et selon les conditions de chauffe, des éthers phosphoriques et chloro-phosphoriques du β-dinaphtol. Ceux-ci donnaient, par distillation, soit avec le chlorure de zinc, soit avec la pondre de zinc ou mieux encore avec un mélange des deux réactifs, du pérylène en quantité variable, suivant leur mode de préparation.

Tous ces produits sont solubles dans le toluène, contrairement au produit intermédiaire du procédé précédent.

La dissolution dans le toluène ne modifie pas chimiquement ces éthers, car après précipitation par l'éther de pétrole, le produit précipité donne du pérylène, à la distillation, avec du chlorure de zinc et de la poudre de zinc.

Comme les produits de réaction entre l'oxychlorure de phosphore et le β-dinaphtol n'ont pas tendance à cristalliser, et de ce fait ne se prêtent pas à l'analyse, nous avons cherché à nous rendre compte de la marche de la réaction en déterminant la proportion d'oxychlorure absorbé et d'acide chlorhydrique dégagé pendant la condensation.

En résumé, nous avons fixé au maximum, dans les conditions employées, une molécule d'oxychlorure par molécule de β-dinaphtol. Cette réaction se fait avec dégagement de 2 mol. d'acide chlorhydrique, ce qui rend probable la constitution suivante, constitution qui sera appuyée par d'autres faits encore :

(I)

O O P O Cl

Si l'on emploie une proportion plus grande d'oxychlorure de phosphore, il n'est pas absorbé dans la réaction. Si par contre, on cherche à obtenir un éther tribasique contenant 1 molécule d'acide phosphorique pour 3 mol. de β-dinaphtol, il se forme un produit exempt de chlore, mais contenant une certaine quantité de β-dinaphtol non éthérifié.

Cet éther, qui ne nous a pas autrement intéressé, contient donc moins de 3 mol. de β-dinaphtol pour 1 mol. d'acide phosphorique.

La constitution (formule I) du produit obtenu par l'action prolongée d'un excès d'oxychlorure de phosphore sur le β-dinaphtol

trouve un appui dans l'examen de ses produits d'hydrolyse modérée par les carbonates alcalins. Par l'action du carbonate de soude en solution diluée, cet éther halogéné est hydrolysé en chlorure de sodium et en un sel de sodium bien cristallisé d'un éther phosphorique acide du β-dinaphtol.

L'acide chlorhydrique précipite l'éther acide libre sous forme d'un produit blanc qui prend la forme d'aiguilles microscopiques, à chaud.

Cet éther acide a vraisemblablement la constitution suivante :

(II)

Par fusion à la potasse caustique, on arrive à le scinder en β-dinaphtol et en phosphate.

La constitution cyclique de cet éther phosphorique acide est en plus rendue plausible par sa grande résistance aux agents hydrolysants. Nous citons les alcalis et le chlorure d'aluminium. Cette particularité nous a permis de le transformer facilement par l'action du chlorure d'aluminium anhydre, en un éther phosphorique du dioxypérylène 1 : 12, et celui-ci en dioxypérylène lui-même par saponification à l'aide des alcalis caustiques.

Nous rappelons que Zinke et Dengg (*Monshefte f. Chemie*, t. **43**, p. 125) ont déjà cyclisé l'éther méthylique du β-dinaphtoi par le chlorure d'aluminium ; ils ont obtenu le dioxypérylène à la suite d'une déméthylation simultanée due à l'action du chlorure d'aluminium. Il nous paraît intéressant de noter le fait que certains éthers phosphoriques résistent à l'action du chlorure d'aluminium et puissent de ce fait servir à des synthèses de condensation par cet agent, à des températures relativement élevées.

Cet éther obtenu par fixation d'une molécule d'oxychlorure de phosphore sur une mol. de β-dinaphtol est particulièrement qualifié pour la fabrication du pérylène. Même par simple distillation brutale, il donne déjà une certaine quantité de pérylène (12 0/0), le rendement est considérablement augmenté si l'on ajoute de la poudre de zinc (16 0/0) ; il est doublé en présence de chlorure de zinc et triplé si la distillation est faite avec un mélange de poudre de zinc et de chlorure de zinc. Lorsque le mélange d'éther chlorure phosphorique avec chlorure de zinc et poudre de zinc est chauffé pendant 2 h. à 270° C, puis distillé rapidement, le rendement peut être quadruplé.

On atteint par ce procédé des rendements aussi bons, mais plus

réguliers qu'avec le procédé par le produit intermédiaire décrit plus hant, et avec une consommation moindre en oxychlorure de phosphore. De pins, la formation d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable est complètement éliminée dans toutes les phases de l'opération.

De tous les procédés de préparation connus jusqu'à présent, c'est celui qui, à notre avis, se prête le mieux à la fabrication industrielle de ce carbure.

Pour terminer notre étude sur la formation du pérylène, notons encore quelques observations expérimentales qui pourront servir à éclaircir par la suite le mécanisme de cette curieuse réaction.

L'emploi d'halogénures de phosphore et la formation intermédiaire d'éthers chlorophosphoriques prête à supposer que le chlore a une importance capitale dans la formation du pérylène. Hansgirg (brevet français N° 510.489) admet également la formation intermédiaire de β-dihalogénures du 1.1-dinaphtyle.

Nous avons trouvé que la présence de chlore n'était pas indispensable dans la molécule de l'éther phosphorique du β-dinaphtol pour donner lieu à la formation du pérylène.

On obtient de bons rendements en pérylène par distillation de l'éther acide (formule II), avec du chlorure de zinc et de la poudre de zinc. Distillé à lui seul, ce corps ne donne que des traces de pérylène. Si dans la préparation de l'éther halogéné précité, on remplace l'oxychlorure de phosphore par un trichlorure, on obtient un éther chlorophosphoreux de constitution analogue et qui, soumis aux réactions décrites, se comporte de façon analogue. Il donne également de bons rendements en pérylène, lorsqu'on le distille avec du zinc et du chlorure de zinc. Son produit de chloruration, qui a probablement la constitution suivante :

O, O > P — Cl + Cl^2
O, O > P $\lessdot$ Cl, Cl, Cl (III)

donne également du pérylène, mais avec un rendement très inférieur.

En résumé, nous avons trouvé que le β-dinaphtol pouvait servir à la préparation du pérylène, par distillation directe avec de la poudre de zinc et du chlorure de zinc.

Les méthodes plus intéressantes sont celles qui sont basées sur la formation intermédiaire d'éthers phosphoriques, chlorophosphoriques ou chlorophosphoreux du β-dinaphtol de différentes compositions, selon les conditions de réaction.

L'éther chlorophosphorique (IV) obtenu par l'action prolongée

(IV) O O P O Cl

d'oxychlorure de phosphore sur le β-dinaphtol est particulièrement approprié à ce but.

Il donne déjà 12 0/0 de pérylène par distillation sans adjuvant. Les meilleurs rendements sont obtenus par distillation *rapide* d'un mélange de cet éther avec poudre de zinc et chlorure de zinc. Ils sont de 30 0/0 à 40 0/0 de la théorie, selon la pureté du β-dinaphtol employé, et peuvent atteindre 45-50 0/0, lorsqu'on chauffe le mélange à 270° C pendant 1 h. 1/2 à 2 h., avant de le soumettre à la distillation rapide.

L'éther phosphorique acide correspondant donne également d'assez bons rendements en pérylène, mais seulement par distillation en présence de $ZnCl^2 + Zn$. La présence de l'élément chlore dans la molécule n'est donc pas indispensable.

Cet éther phosphorique acide présente une grande résistance au chlorure d'aluminium et peut être cyclisé en un éther phosphorique du dioxypérylène 1 : 12.

En suspension de tétrachloréthane, l'action condensatrice du chlorure d'aluminium sur cet éther phosphorique se manifeste déjà à température ordinaire.

I. — *Préparation directe du pérylène par le β-dinaphtol.*

Dans une cornue, munie d'une allonge, on place un mélange intime de :

35 gr. β-dinaphtol,
50 gr. chlorure de zinc.
60 gr. poudre de zinc.
17 cc. eau.

On distille à feu nu avec une forte flamme. Le produit de la distillation se prend en masse orangé jaune et de structure cristalline. Le produit est broyé et lavé avec une lessive de soude à 1 0/0 puis à l'eau. Par cristallisation du toluène, on obtient une première fraction de beaux cristaux jaunes qui, après un lavage à l'éther, fondent à 265° et montrent toutes les propriétés du pérylène,

Par oxydation à l'acide chromique, en milieu aqueux notamment, on obtient de la pérylène-quinone 3 : 10.

Par concentration des eaux-mères toluéniques, on obtient une deuxième fraction d'un produit qui, après recristallisation de l'acide acétique glacial, a un point de fusion de 154°.

Il est identifié avec le dinaphtylène-oxyde que nous avons préparé d'après Eckstein (*D. ch. G.*., t. **38**, p. 3662), par distillation du β-dinaphtol avec de l'oxychlorure de phosphore.

Le dinaphtylèneoxyde est assez soluble dans l'éther, contrairement au pérylène qui est très peu soluble dans ce solvant.

Si dans l'essai décrit on supprime l'eau, et que l'on travaille avec des réactifs rigoureusement anhydres, on constate également la formation de pérylène en petite quantité.

Si, dans l essai ci-devant, on remplace le chlorure de zinc par le même poids de chlorure ferrique ou de chlorure d'aluminium, on trouve également du pérylène dans le produit distillé.

Si par contre on supprime, soit la poudre de sine, soit le chlorure de zinc dans le mélange décrit, on n'obtient plus de pérylène à la distillation. Les rendements en pérylène varient, selon l'exécution de la distillation, entre 2 0/0 et 12 0/0. Le β-dinaphtylène-oxyde prédomine dans les produits obtenus.

II. — *Préparation du pérylène par distillation d'un produit intermédiaire obtenu par l'action de la poudre de zinc et de l'oxychlorure de phosphore sur le β-dinaphtol.*

a) *Préparation du produit intermédiaire.* — On utilise une petite marmite émaillée, d'un contenu d'environ 1 litre, munie d'un agitateur mécanique avec presse-étoupe et pouvant être chauffée dans un bain d'huile.

Dans le couvercle sont ménagées deux tubulures dont l'une est reliée, par un réfrigérant ascendant, à un flacon laveur et sert à l'évacuation des gaz dégagés; l'autre, à l'introduction des substances.

On place dans la marmite : 150 gr. β-dinaphtol et 160 gr. oxychlorure de phosphore.

On porte la température à 95-100°, chasse l'air de l'appareil par un courant de gaz carbonique ou d'azote, puis indroduit par petites portions dans l'espace d'une heure environ : 105 gr. poudre de zinc.

Il se dégage de l'acide chlorhydrique et du PH^3 qui s'enflamme par moment au bout du tube d'échappement relié au flacon laveur. Ce dernier contient de l'acide chlorhydrique conc. et sert à contrôler la vitesse du dégagement gazeux.

Après l'introduction de la poudre de zinc, on augmente la température graduellement jusqu'à 200°, pour terminer la réaction et éliminer l'excès d'oxychlorure de phosphore dont on chasse les dernières traces par un courant d'un gaz inerte et sec (CO^2 ou N).

Après refroidissement, on trouve dans la marmite 363 gr. d'une masse friable et inodore de couleur gris-vert, que l'on broie finement avant de la soumettre à la distillation.

Pour ne pas être incommodé par l'oxychlorure de phosphore lors de l'introduction de la poudre de zinc dans l'appareil, et pour éviter les rentrées d'air dans l'appareil, on peut également introduire d'abord le β-dinaphtol et la poudre de zinc dans la marmite, puis porter le bain d'huile à 220° et introduire goutte par goutte l'oxychlorure de phosphore à l'aide d'une ampoule à brome reliée à la marmite par une allonge servant de regard. Le résultat final est le même.

b) *Distillation du produit intermédiaire.* — Pour transformer le produit intermédiaire en pérylène, on le distille dans une cornue en verre ou en fer que l'on porte aussi rapidement que possible vers 500-600° à l'aide d'un fort bec Méker.

Pour pouvoir comparer les différents essais entre eux, nous avons dosé les rendements en pérylène par la méthode suivante :

Les produits bruts de la distillation qui sont, selon leur provenance, essentiellement des mélanges variables de pérylène et de β-dinaphtylène-oxyde, sont lavés à l'eau, filtrés et séchés.

10 gr. de produit brut sont bouillis à reflux avec
400 cc. de toluène pendant 1/2 heure.

On filtre la solution bouillante sur filtre à plis. Le filtre est repris avec 100 cc. de toluène bouillant dans le même ballon. Les deux filtrats réunis sont concentrés à 200 cc.

On transvase bouillant dans un bécher et laisse cristalliser par refroidissement. Le pérylène se dépose, tandis que le β-dinaphtylène oxyde reste en solution. On filtre sur Buchner, sèche et pèse. Le tableau n° I démontre l'influence des additions de chaux vive en quantité décroissante sur les rendements en pérylène, de même que l'action dissociante de l'eau bouillante sur le produit intermédiaire.

Action de l'oxychlorure de phosphore sur le β-dinaphtol.

Le but de ces essais était d'étudier les relations entre la constitution des différentes combinaisons de ces deux substances et les rendements en pérylène qu'elles étaient susceptibles de fournir, soit par distillation sans addition ou en mélange avec de la poudre de zinc et du chlorure de zinc.

Les condensations ont été faites dans une petite marmite émaillée, munie d'un agitateur avec presse-étoupe et chauffée au bain d'huile.

Un réfrigérant ascendant à boule était fixé sur le couvercle de la marmite. L'acide chlorhydrique dégagé dans la réaction, ainsi que l'oxychlorure de phosphore entraîné par celui-ci étaient absorbés par des flacons laveurs chargés de lessive de soude. Un faible courant d'air sec maintenu dans l'appareil permettait l'évacuation totale des produits volatils et leur absorption dans les flacons laveurs.

TABLEAU I.

Numéro	Produit intermédiaire d'après procédé A	Chaux vive	Produit distillé brut	Dosage du pérylène en 0/0 de la théorie
1	50 gr.	50 gr.	14,5	6
2	50 —	25 —	11,9	20,9
3	50 —	12gr,5	10,75	32,7
4	50 —	6 gr.	9,5	30,9
5	50 —		10,4	33,8
6	50 gr.	chauffé 1 h. à 300° avant dist.	11,5	46
7	50 —	12 gr. chauffé comme 6	12,15	44,2
8	50 —	+ 10 gr. poud. Zn traité comme 6	12,4	46,5
9	50 —	bouilli avec de l'eau, filtré, séché et dist.	23,2	traces
10	50 —	traité comme 9 et distillé avec 44 gr. $ZnCl^2$	16	6,5

Le produit de distillation des essais 1-2-3-4 sont exempts de phosphore. Le n° 5 en contient.

Les trois essais principaux ont été faits avec :

1 mol. béta dinaphtol + 1 mol. $POCl^3$ — n° 1
1 — — — 0,34 $POCl^3$ — n° 2
1 — — — 1,44 $POCl^3$ — n° 3

L'oxychlorure de phosphore est introduit lentement dans le β-dinaphtol fondu. En fin d'opération, on dose l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique absorbés par les flacons laveurs. En défalquant la quantité de chlore correspondant à l'acide phosphorique

et provenant d'oxychlorure de phosphore inattaqué, on obtient la quantité d'acide chlorhydrique dégagée dans la condensation.

On connaît donc les quantités d'oxychlorure de phosphore entrées réellement en combinaison avec le β-dinaphtol, ainsi que la quantité d'acide chlorhydrique dégagée dans cette réaction. Par pesée directe, on détermine le poids du produit de la condensation.

Le tableau n° II résume les résultats obtenus.

En résumé :

L'essai n° 1 indique une condensation d'une molécule de $POCl^3$ et d'une molécule de β-dinaphtol avec dégagement de deux molécules d'acide chlorhydrique.

N° 2 concorde avec une absorption presque totale de l'oxychlorure de phosphore et dégagement de tout son chlore comme acide chlorhydrique. Comme le produit de la réaction contenait du β-dinaphtol inattaqué, on peut conclure que le rapport des quantités moléculaires entrées en réactions n'est pas de 3 mol β-dinaphtol pour 1 mol. $POCl^3$, mais probablement (3 mol. β-dinaphtol + 2 mol. $POCl^3$) — 6 HCl.

N° 3. — Malgré l'action prolongée de 1,4 mol. $POCl^3$ sur 1 mol. β-dinaphtol, le rapport des quantités entrées en combinaison se rapproche de 1 mol. pour 1 mol., la quantité d'acide chlorhydrique étant de 2 mol.

Il ressort du tableau III, que c'est le produit de condensation correspondant au schéma :

$$1 \text{ béta dinaphtol} + 1\,POCl^3 - 2\,HCl$$

qui donne les meilleurs rendements à la distillation et que les meilleurs rendements sont obtenus par distillation de ce produit avec un mélange de chlorure de zinc et de poudre de zinc.

Ces rendements ont encore été augmentés par une préparation un peu modifiée du produit de condensation. consistant à mélanger les réactifs à froid et à hausser progressivement la température.

Éther-chlorure phosphorique du β-dinaphtol.

(Exemple n° 4)

O, O, P, O, Cl

Dans l'appareil décrit plus haut, on place à froid :

200 gr. de β-dinaphtol
160 gr. oxychlorure de phosphore.

TABLEAU II.

	N° 1	N° 2	N° 3
	Rendements en pérylène. Voir tableau III		
Béta dinaphtol mis en œuvre, gr.	145	145	145
Béta dinaphtol mis en œuvre, mol	0,507	0,507	0,507
$POCl^3$ mis en œuvre, gr.	77,5	25,8	110
$POCl^3$ mis en œuvre, mol.	0,504	0,17	0,72
Ac. phosphorique absorbé dans les flacons laveurs $Mg^2P^2O^7$, gr.	6	1,4	17,1
$POCl^3$ décomposé par entraînement, gr.	8,27	1,9	23,5
$POCl^3$ entré en condensation avec le béta dinaphtol, gr.	69,23	23,9	86,5
$POCl^3$ entré en condensation avec le béta dinaphtol, mol.	0,45	0,16	0,56
Ac. chlorhydrique total absorbé par les flacons laveurs pendant la condensation, gr.	39	18,1	58,4
Ac. chlorhydriqne correspondant au $POCl^3$ décomposé par entraînement, gr.	5,7	1,3	16.3
Ac. chlorhydrique dégagé dans la condensation, gr.	$39 - 5,7 = 33,3$	$18,1 - 1,3 = 16,8$	$58,4 - 16,3 = 42,1$
Ac. chlorhydrique dégagé dans la condensrtion, mol.	0,91	0,46	1,15
Poids du produit de la condensation, gr.	179	151	196
Poids calculé d'après $POCl^3$ fixé et HCl dégagé	$145 + 69,2 - 33,3 = 180,9$	$145 + 23,9 - 17 = 151,9$	$145 + 86,5 - 42,1 = 189,4$
Rapport molécul. entre $POCl^3$ fixé et HCl dégagé dans la condensation	$\frac{POCl^3}{HCl} = \frac{1}{2}$	$\frac{POCl^3}{HCl} = \frac{1}{2,9}$ contient du B. dinaphtol inattaqué	$\frac{POCl^3}{HCl} = \frac{1}{2,06}$ B. dinaphtol = $POCl^3$ = HCl : 1 mol. : 1^m,12, 2^m,3

Tableau III.

Nature de la matière première	Poids de la matière première mise en œuvre	Correspondant à bêta dinaphtol	Zn	$ZnCl^2$	Produit brut de la distillation	Pérylène crist. pur	Pérylène en 0/0 théorie
	gr	gr			gr	gr	
a) Essai N° 1 .... (voir tableau II).	35,8	29	20	20	11,6	6,3	24,5
b) Essai N° 2........... (voir tableau II).	30,2 (1/5)	29	20	20	22,9	1,26	4,9
c) Essai N° 3 .... (voir tableau II).	39,2 (1/5)	29	20	20	13,9	9,1	35,4
d) Ether chlorophosphorique de l'exemple 4 ..	39	29	10	20	16,5	10,8	42
e) Ether chlorophosphoreux de l'exemple 6...	36	29	10	20	20,65	8,67	33,7
f) Ether phosphorique, acide de l'exemple 5 (mol. 348)............	25	20,5	10	20	11,5	5,69	21,2
g) Ether phosphorique, acide de l'exemple 5 (N° 5).............. ..	20	16,4			10,2	traces	traces
h, *i*, *j*) Ces 3 essais sont faits avec un éther chlorophosphorique analogue au N° 3	40	29			17,7	3,09	12
	40	29	20		18,4	4,23	16,4
	40	29	20	20	13,15	8,09	31,4
k) Ether chlorophosphorique de l'exemple 4 préparé avec bêta dinaphtol crist. du toluène.................	40	31	10	20	14,77	11	40
l) Même matière première. Chauffage du mélange avec $ZnCl^2$ à 270° pendant 1 heure, ajouté poudre de zinc puis chauffer encore 1 heure à 270° avant distillation	40	31	10	20	17,58	15,05	55
	40	31	10	20	17,75	12,69	46,3
	40	31	10	20	16,8	13,51	49,3

On chauffe à reflux en montant graduellement jusqu'à 230°, dans le bain d'huile. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé, on élimine l'excès d'oxychlorure de phosphore par distillation, puis par un léger courant d'air sec. La condensation dure de 12 à 15 heures.

On coule le produit à l'état fondu, et l'on obtient après refroidissement une masse grise, friable et inodore, mais sensible à l'humidité, avec un rendement de 258 gr.

Par hydrolyse modérée, au carbonate de soude en solution aqueuse, on obtient l'éther acide correspondant, auquel nous croyons devoir attribuer la constitution suivante :

(Exemple n° 5)

Elle est appuyée par l'analyse et le fait que les eaux-mères de l'hydrolyse ne contiennent pas d'acide phosphorique mais uniquement du chlorure de sodium.

Pour la preparation de cette substance, on traite 50 gr. du chlorure précédent finement broyé, par deux litres d'une solution de carbonate de soude à 2 0/0. On porte à l'ébullition jusqu'à dissolution complète, filtre bouillant.

Par refroidissement, le sel de soude de l'éther phosphorique acide cristallise en paillettes blanches et scintillantes.

Nous avons observé qu'à ces cristallisations il y avait d'abord formation de feuillets biréfringents et qu'à un certain moment, il cristallisait de fines aiguilles. Il y avait donc là une possibilité d'un mélange. En voyant ces phénomènes de plus près, nous avons trouvé qu'à basse température, le même produit cristallisait en fines aiguilles, alors que salé à chaud, il formait des feuillets biréfringents.

L'éther sel était donc bien chimiquement homogène. Par double décomposition d'une solution aqueuse de ce sel sodique avec le chlorure de baryum, on obtient le sel de baryum peu soluble dans l'eau bouillante. Il cristallise en prismes incolores.

Pour la préparation de l'éther phosphorique acide libre, on dissout le sel sodique dans 1 litre d'eau distillée, puis ajoute suffisamment d'acide chlorhydrique pour précipiter complètement l'acide, ce qui nécessite un fort excès d'acide chlorhydrique.

On chauffe ensuite lentement à 95° pour rendre cristallin, filtre, lave avec un peu d'eau froide et sèche à 110°.

Le produit pur ainsi obtenu forme de petites aiguilles blanches

et microcristallines. Le rendement est de 37 gr. pour 50 gr. d'éther chlorophosphorique.

Analyse : 1 gr. éther phosphorique acide titré en présence de phénolsulfonephtaléine.

Employé : 28^{cc},79 NaOH $n/10$ soit 6,62 0/0 Na
28^{cc},59 NaOH $n/10$ soit 6,57 0/0 Na
Théorie pour $C^{20}H^{13}O^{4}P$: 6,60 0/0 Na

La constitution cyclique que nous croyons devoir attribuer à cet éther trouve un appui dans sa grande stabilité vis-à-vis des agents saponifiants. La lessive de soude, même au bouillon, ne la scinde pas en β-dinaphtol, ce n'est qu'à la fusion avec la potasse qu'on arrive à ce stade final. La scission complète en chlorure, phosphate et β-dinaphtol prouve bien que le produit de la réaction entre β-dinaphtol et l'oxychlorure de phosphore a la nature d'un éther.

Cyclisation en éther phosphorique du dioxypérylène 1 : 12.

25 gr. sel sodique recristallisé de l'eau et séché à 180° dans le vide, 75 gr. de chlorure d'aluminium anhydre sont introduits dans un ballon de 250 cc. muni d'une agitation mécanique et chauffé au bain d'huile vers 100°. La masse fond en se colorant en violet rouge. Après 1/2 heure, on coule la masse, broie après refroidissement, introduit dans 2 litres d'eau, porte au bouillon en présence d'acide chlorhydrique et filtre le produit jaune olive.

On lave à neutralité, puis reprend encore une fois par l'eau bouillante, mais sans addition d'acide pour éliminer de l'éther éventuellement non attaqué.

On dissout alors le produit filtré dans 1500 cc. eau + 10 gr. carbonate de soude, porte au bouillon et filtre la solution jaune. Le produit est pratiquement entièrement soluble, mais la solution filtre très mal.

Le filtrat est salé à 3 0/0 de NaCl. Il se sépare un produit jaune microcristallin. Le filtrat ne contient que peu de substance. Le sel sodique est facilement soluble dans l'eau bouillante en donnant des solutions jaune olive avec forte fluorescence bleu rougeâtre.

Par un excès d'acide minéral, l'éther acide libre précipite sous forme d'un produit microcristallin jaune olive. Ce produit est stable à l'air et ne s'oxyde pas en solution alcaline. Il contient du phosphore.

Par fusion alcaline par contre, on obtient un produit qui se comporte comme le dioxypérylène 1 : 12 de Zinke.

10 gr. éther phosphorique cyclisé,
20 gr. soude caustique,
10 cc. eau

chauffés à 200° pendant 1/2 heure.

On dissout dans l'eau chaude et on obtient une solution brun jaune avec forte fluorescence verte. Par oxydation à l'aide d'un fort courant d'air, il se forme un précipité brun. Rendement 8 gr. Par oxydation de ce dernier avec PbO^2 en solution benzénique, selon Zinke et Hanselmeyer (*Mon. f. Ch.*, t. **45**, p. 231-234), nous avons obtenu une faible quantité de pérylènequinone 1 : 12 pure que nous avons caractérisée par le dibenzoate de son produit de réduction, P. F. 227°.

Le produit initial de l'action du chlorure d'aluminium sur l'éther phosphorique acide du β-dinaphtol doit donc être — ou du moins contenir — l'éther phosphorique acide du dioxypérylène 1 : 12.

Il peut servir à la préparation du dioxypérylène 1 : 12 par acidulation directe du produit de sa fusion alcaline.

En suspension de tétrachloréthane, le chlorure d'aluminium transforme l'éther phosphorique acide du β-dinaphtol à température ordinaire déjà.

On obtient des produits plus ou moins colorés en jaune. Quoiqu'ils ne contiennent plus de matière initiale soluble dans l'eau bouillante, ils ne sont pas homogènes et leur composition varie avec les conditions de réaction.

Par salage fractionné de la solution des sels sodiques bruts, on observe des fractions de solubilité différentes, dont les moins solubles se comportent de manière analogue aux produits de condensation préparés sans tétrachloréthane.

D'une façon générale, nour croyons que l'action du chlorure d'aluminium sur le β-dinaphtol et son éther phosphorique acide est plus complexe qu'on ne pourrait le croire au premier abord.

Nous signalons l'action curieuse du tétrachloréthane parce que le nitrobenzène employé par Scholl reste sans effet dans ces conditions. D'autre part, l'action favorable du tétrachloréthane ne paraît pas être générale, car ni le β-dinaphtol, ni l'éther éthylique de l'α-naphtol, ne réagissent avec le chlorure d'aluminium dans ce solvant à température ordinaire, alors que cette dernière substance se condense facilement en solution nitrobenzénique (Scholl, *D. ch. G.*, t. **55**, p. 330).

β-Dinaphtol et trichlorure de phosphore (exemple n° 6).

Si dans la condensation décrite plus haut, on remplace l'oxychlorure de phosphore par son trichlorure, on obtient un éther analogue qui se laisse également hydrolyser par le carbonate de soude, en un éther acide exempt de chlore.

En partant de 145 gr. de β-dinaphtol et 110 gr. de trichlorure de phosphore, on a obtenu 180 gr. d'une substance grise qui, tel que le montre le tableau n° III, donne également un bon rendement en pérylène à la distillation avec le chlorure de zinc et la poudre de zinc.

(Laboratoire scientifique des Etablissements Kahlmann, Usine de Villers-Saint-Paul.)

N° 145. — Contribution à l'étude du cholestérol (5ᵉ mémoire); par E. MONTIGNIE.

(2.10.1928.)

I. — *Action de l'oxyde de mercure en présence d'acide acétique sur le cholestérol.*

Selon A. Kling (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, avril 1905), les terpènes et leurs dérivés sont détruits par l'action combinée de l'oxyde jaune de mercure et de l'acide acétique cristallisable.

Nicolardot et Clément, qui ont repris cette étude, ont montré que ces dérivés étaient profondément oxydés et ils ont indiqné le mode opératoire suivant que nous avons appliqué au cholestérol.

6 gr. d'oxyde jaune sont dissons dans 36 cc. d'acide acétique cristallisable en chauffant légèrement. On laisse refroidir et on verse 20 cc. d'une solution éthérée ou benzénique de cholestérol à 20 0/0, on laisse en contact un jour en agitant de temps en temps. On ne constate aucune réaction tandis que les terpènes, dans les mêmes conditions, sont oxydés avec un assez grand dégagement de chaleur.

Nous avons essayé de reproduire cette réaction à chaud dans le but d'obtenir de nouveaux produits d'oxydation caractéristiques.

Nous avons employé les mêmes proportions d'oxyde et d'acide acétique. Nous avons porté notre solution d'acétate mercurique au bain-marie à 100° et nous y avons ajonté 3 gr. de cholestérol pulvérisé. Au bout d'un quart d'heure, le ballon se remplit de petites écailles brillantes d'acétate mercureux tandis que le liquide surnageant devient jaune d'or. Nous avons encore chauffé 3/4 d'heure, laissé refroidir et filtré, pour séparer l'acétate mercureux. Ce dernier a été lavé à l'éther.

La solution obtenue laissée d'abord à l'air libre pour laisser évaporer l'éther est versée dans l'eau en agitant constamment, on obtient un précipité jaune pàle, qu'on lave avec une solution de carbonate de soude à 10 0/0, puis à l'eau pour enlever toute l'acidité. On sèche à 80° et on reprend par l'éther de pétrole, qui laisse un résidu insoluble, donnant avec l'anhydride acétique et l'acide sulfurique, non pas la réaction de Liebermann, mais une coloration jaune faible avec fluorescence verte. Recristallisé, ce produit fond à 180°, c'est l'α-oxycholesténol identique à celui obtenu par J. Mautner et W. Suida (*Mon. für Chem.*, t. **17**, p. 579; 1896). Avec le brome, il donne comme ce dernier, d'abord une décoloration, puis un dégagement d'acide bromhydrique. Nous avons donc une oxydation du cholestérol selon l'équation :

$$C^{27}H^{46}O + 3O = C^{27}H^{42}O^{2} + 2H^{2}O$$

La solution éthérée précédente est évaporée au bain-marie ; on

obtient un résidu donnant la réaction de Liebermann, fixant le brome en solution chloroformique. Ce bromure est facilement décomposé à froid par KOH aqueux en un composé incristallisable.

Le résidu précédent est un mélange complexe de produits d'oxydation résinoïdes. Je ne suis pas arrivé à en retirer des composés nettement cristallisés.

La réaction de Kling pour les terpènes se produit donc aussi avec le cholestérol, avec cette différence qu'il faut chauffer aux environs de 100° pour déclancher l'oxydation.

II. — *Action de l'anhydride acétique sur le cholestérol.*

J'ai chauffé pendant 20 heures, en tube scellé, 1/2 molécule de cholestérol, soit 2 gr., avec 5 molécules d'anhydride acétique, soit 5 gr., à 150°, dans l'espoir d'obtenir des produits de dédoublement de la molécule $C^{27}H^{46}O$. Je n'ai obtenu après ce temps de réaction que de l'acétate de cholestérol caractérisé par son point de fusion 114° et sa décomposition par la potasse alcoolique en acétate et cholestérol.

III. — *Action de l'acide camphorique sur le cholestérol.*

J'ai essayé d'obtenir le camphorate de cholestérol en faisant bouillir au réfrigérant ascendant 1 molécule de cholestérol et 1 molécule d'acide camphorique en milieu alcoolique. Après 5 heures d'ébullition je n'ai constaté aucune combinaison.

Pour obtenir le camphorate, il faut fondre les 2 composés dans un tube à essai et maintenir une température de 190 à 200° pendant 1/4 d'heure. Après refroidissement, on casse le tube, on reprend par l'alcool à 95° bouillant, qui laisse déposer des petits cristaux que l'on doit faire cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool à 95°. Le produit bien pur fond à 133-134° au bloc Maquenne.

La potasse alcoolique à l'ébullition le dédouble en cholestérol et camphorate de potasse.

0gr,420 du camphorate traité par la potasse alcoolique nous a donné 0gr,350 de cholestérol. Calculé pour le camphorate acide 0,2839; pour le camphorate neutre : 0,3146 en cholestérol.

Nous avons donc obtenu le camphorate neutre de cholestérol de formule $C^8H^{14}(CO^2C^{27}H^{45})^2$, formé par l'union de 2 molécules de cholestérol et 1 molécule d'acide camphorique.

IV. — *Action de l'acide perchlorique sur le cholestérol.*

200 gr. d'acide perchlorique de densité 1,615 et 15 gr. de cholestérol pulvérisé, maintenus 2 heures à 100°, donnent une masse noirâtre cassante. On la pulvérise, lave à l'eau distillée, sèche som-

mairement à l'étuve et on reprend ensuite par l'éther. On obtient un composé insoluble qui reste sur le filtre. C'est le β-cholestérylène de Zwenger, F. 198°, identique au β-cholestérylène que nous avons obtenu par un procédé décrit précédemment *(Bull. Soc. Chim.* [4], t. **41**, p. 254; 1927). Ce composé donne le bromure fusible à 154-166°.

La solution éthérée évaporée à l'air libre laisse déposer un corps jaune brun poisseux. On reprend par l'éther et on ajoute de l'alcool à 95°, on obtient alors un composé cristallin fusible à 79-80°, qui est l'α-cholestérylène analogue à celui de Swenger.

La solution restante, évaporée, ne fournit plus de composés bien définis. Dans cette réaction, il se produit donc une déshydratation du cholestérol, comme dans le cas de l'action de SO^4H^2 concentré ou de l'aetion de l'anhydride phosphorique comme je l'ai indiqué dans une communication précédente *(Bull. Soc. Chim.* [4], t. **41**, p. 948; 1927).

On a donc la réaction :

$$C^{27}H^{46}O = H^2O + C^{27}H^{44}$$

La réaction avec l'acide perchlorique de même densité se produit déjà à froid. Nous avons constaté que 2 gr. de cholestérol agités avec 50 gr. de ClO^4H se colorent en brun au bout d'une heure.

N° 146. — Contribution au dosage du soufre dans les substances organiques; par M. le professeur Ivan MAREK.

(1.10.1928.)

Toutes les méthodes de dosage du soufre dans les substances organiques sont des méthodes d'oxydation du soufre, l'acide sulfurique résultant est ensuite dosé par le procédé connu.

Les méthodes d'oxydation du soufre peuvent être divisées en trois groupes: on oxyde soit par voie sèche, soit par voie humide, ou bien l'on procède par une oxydation directe dans de l'oxygène pur.

Les deux premières méthodes sont onéreuses et dans certains cas pas du tout correctes. La troisième méthode est plus simple et rapide, elle s'applique aux matières organiques liquides, solides et gazeuses.

Tous les auteurs opérant avec cette méthode emploient un tube rempli plus ou moins avec un catalyseur ou une autre matière.

Seuls, Hempel et Graefe emploient un flacon de 5 l. rempli simplement d'oxygène. Mais leur procédé n'est pas pratique et on ne peut pas l'appliquer pour le dosage des matières gazeuses.

Je vais exposer ma méthode de dosage du soufre en brûlant la

substance dans un courant d'oxygène humide. On travaille sans catalyseur ni autre substance que celle qui est à doser.

La fig. 1 représente le montage de l'appareil. Le tube à combustion est en quartz ou verre pyrex, d'iéna ou supremax, sa longueur est de 50 cm., le diamètre intérieur de 18-20 mm.

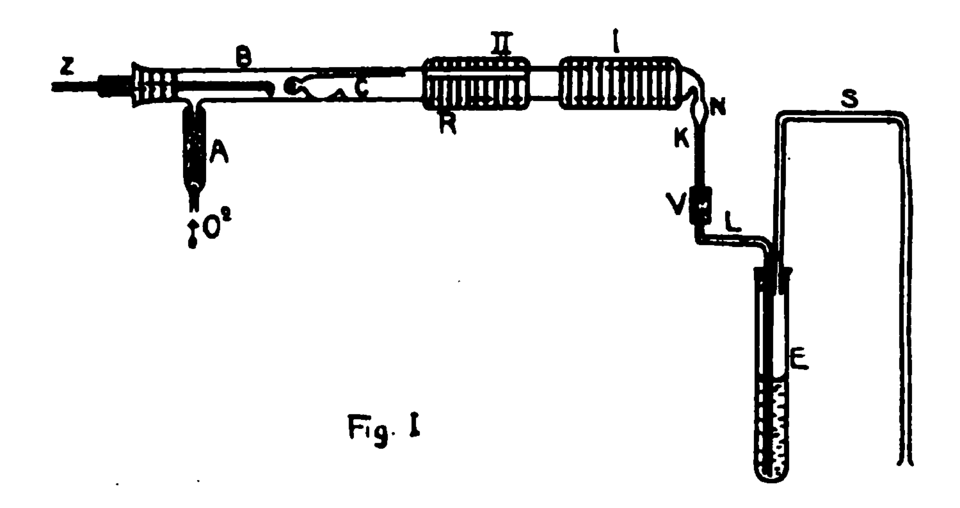


Fig. I

H. Ter Meulen et J. Heslinga (1) proposent l'hydrogénation du soufre dans les matières organiques en présence de platine finement divisé dans un tube en quartz; l'hydrogène sulfuré est dosé iodométriquement. Cette méthode est un peu compliquée et demande beaucoup de temps; elle est trop coûteuse à cause de l'emploi du platine et du quartz. Elle n'est pas applicable au dosage du soufre dans les charbons fossiles.

L'extrémité droite du tube à combustion, qui est étirée et recourbée vers le bas est un peu évasée vers N. A ce tube est soudée une tubulure latérale, qui porte un court tube A rempli de coton de verre humide, pour saturer l'oxygène qui le traverse par la vapeur d'eau :

Les éléments du tube à combustion I et II sont enroulés de fil de nichrome isolé et calorifugé extérieurement par une épaisseur de carton d'amiante. L'isolement II n'entoure pas complètement le tube, on ménage une fenêtre qui laisse voir la combustion. L'extrémité gauche du tube à combustion est fermée par un bouchon approprié en caoutchouc, percé par une tige de nickel Z terminée par un crochet. On remplit la partie du tube C derrière l'enfoncement de matière à doser et on pèse le tout ensemble. Mais si la substance ne brûle pas facilement on la pèse dans une nacelle en porcelaine assez courte en la posant en avant à l'orifice du tube C.

On fait avancer le tube à substance C vers la région chauffée es s'en approchant d'autant moins que la substance est plus volatile. On termine en introduisant entièrement le tube à substance dans

(1) Nouvelles méthodes d'analyse chimique organique, Paris, 1927.

l'élément chauffant II et en plaçant le volet sur la fenêtre. La partie I est plus chaude que II, les gaz et vapeurs non brûlés s'y oxydent entièrement.

Les gaz résultant de la combustion sont enlevés par un courant assez rapide d'oxygène et passent par un tube à essai E en verre épais large de 2,5 cm. long de 18 cm. rempli de 30 cc. d'une solution d'eau oxygénée à 2 0/0. Un tube coudé et effilé à sa fin entre presque au fond de ce tube à essai. Ce tube communique par un caoutchouc à vide avec la partie K. Un tube 2 fois recourbé S, large de 1 cm. sort du deuxième trou du bouchon en caoutchouc. Sa partie la plus longue se trouve près du fond d'un flacon (d'env. 5 l.) avec un peu de solution d'eau oxygénée à 0,5 0/0. Dans ce flacon se fait l'absorption des fumées blanches s'échappant du tube E.

La combustion étant finie en 10-20 minutes, les fumées disparaissent du tube à essai, on ferme le robinet de la bombe d'oxygène. Ensuite on fait monter le liquide du tube E trois fois jusqu'à N. On coupe le joint en V, le tube L et le bouchon sont retirés du tube à essai et sont lavés dans un bécher, ensuite on verse d'une manière quantitative le contenu du tube et du flacon de 5 l. dans ce même bécher.

* * *

Le tube coudé est lavé trois fois à l'eau mais de manière que l'eau ne monte que jusqu'à N. Il faut éviter l'entrée de l'eau dans le tube chauffé. Le tube B étant chauffé presque jusqu'à son allonge coudée il est inutile de le laver à l'eau, il n'y a pas là de vapeurs condensées. Un travail rapide est possible.

On chauffe à l'ébullition le liquide pendant une demi-heure, on laisse refroidir et dose par la soude décinormale avec du méthylorange comme indicateur. S'il y a d'autres éléments dans les matières organiques formant par combustion des acides (halogènes, P, N, As) on dose le sulfate par une méthode gravimétrique.

Au lieu de chauffage électrique on peut aussi chauffer au gaz. Le même appareil sert pour le dosage des éléments halogènes, mais le liquide d'absorption est changé, c'est une solution de carbonate et de sulfite de soude à 3 0/0 en parties égales.

Le tableau I résume les résultats obtenus avec l'appareil décrit ci-dessus.

Tableau

TABLEAU I. — Résultats de dosages obtenus avec l'appareil.

N°	Substance	N°	Poids de substance (en gr.)	Nombre de cc. de KOH n/10	Trouvé 0/0	Calculé 0/0
I.	Sulfonal $C^7H^{16}O^2S$.	1	0,1218	21,48	28,20	28,08
		2	0,1322	23,28	28,17	
		3	0,1086	19,17	28,24	
II.	Acide sulfanilique $C^6H^7O^3NS$.	1	0,1097	10,75	18,53	18,50
		2	0,10445	10,20	18,49	
III.	Soufre cristallisé.	1	0,0392	20,70	99,99	100,00
		2	0,0642	40,20	100,17	
		3	0,0498	31,12	100,00	
IV.	Sulfure de carbone CS^2.	1	0,0679	30,2	84,20	84,21
		2	0,0833	37,1	84,31	

(Institut de Chimie organique de l'Université de Zagreb, Yougoslavie.)

Le Gérant : G. RÉMOND.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT (Cl.). — 12.12.1928.